This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

L Soc 3061.25.3

Harvard College Library

FROM

.....

.....

.....

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 30 Mei 1903 tot 23 April 1904.

DEEL XII

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1904.

1152
93

L Soc 3061.25.3
(Bot on sh) v. I
#

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

HARVARD COLLEGE LIBRARY

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 30 Mei 1903 tot 28 November 1903.

DEEL XII

(1ste GEDEELTE)

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
December 1903.

1152
23

L Soc 3061.25.3
(Botanical) v. I
#

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

HARVARD COLLEGE LIBRARY

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 30 Mei 1903 tot 28 November 1903.

DEEL XII

(1ste GEDEELTE)

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
December 1903.

L Soc 3061.25.3

HARVARD COLLEGE LIBRARY
JUN 22 1905
CAMBRIDGE, MASS.

Deposited by
Astronomical Observatory.

INHOUD.

				Blz.
Verslag	Vergadering	30 Mei	1903	1
„	„	27 Juni	„	79
„	„	26 September	„	267
„	„	31 October	„	427
„	„	28 November	„	569

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 30 Mei 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 2.

J. D. VAN DER WAALS: „De vloeistoftoestand en de toestandsvergelijking", p. 2.

E. HEKMA: „De vrijmaking van trypsine uit trypsine-zymogeen". (Aangeboden door den Heer HAMBURGER), p. 3.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM: „De kooklijnen van het stelsel zwavel en chloor", p. 11.

S. HOOGEWERFF en W. A. VAN DORP: „Over de verbindingen van onverzadigde ketonen met zuren", p. 13.

EUG. DUBOIS: „Diepgelegen keienleem van een jongeren ijstijd in den bodem van Noord-Holland". (Aangeboden door den Heer MARTIN), p. 17.

P. ZEEMAN en J. GEEST: „Dubbele breking in een magnetisch veld nabij de componenten van een quadruplet", p. 23.

J. J. VAN LAAR: „De smeltlijnen van legeeringen" (3de mededeeling). (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 25.

A. SMITS en L. K. WOLFF: „De omzettingssnelheid van kooloxyde", II. (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 34.

J. K A. WERTHEIM SALOMONSON: „Een nieuwe prikkelingswet" (6de mededeeling). (Aangeboden door den Heer WINKLER), p. 41. (Met één plaat).

W. A. VERSLUYS: „De singulariteiten der focaalkromme eener ruimtekromme". (Aangeboden door den Heer SCHOUTE), p. 46.

C. A. J. A. OUDEMANS en C. J. KONING: „Over eene nog onbekende, voor de tabakscultuur verderfelijke Sclerotinia (Sclerotinia Nicotianae OUD. et KONING), p. 48. (Met één plaat).

M. C. DEKHUYZEN en P. VERMAAT: „Het epitheel van de oppervlakte van de maag". (Aangeboden door den Heer PEKELHARING), p. 59.

A. PANNEKOEK: „Eenige opmerkingen over de omkeerbaarheid van molekulaire bewegingen". (Aangeboden door den Heer LORENTZ), p. 63.

J. E. VERSCHAFFELT: Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met een kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen". (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 69. (Met één plaat).

Aanbieding door den Heer HUBRECHT eener verhandeling van den Heer H. F. NIERSTRASZ: „Das Herz der Solenogastren", p. 77.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren CARDINAAL, VAN WIJHE, LORENTZ, HUBRECHT en KAMERLINGH ONNES hebben bericht gezonden dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken, d.d. 11 Mei 1903 waarin medegedeeld wordt, dat H. M. de Koningin de benoeming bekrachtigd heeft van de Heeren J. P. VAN DER STOK, C. H. WIND, A. F. HOLLEMAN, C. H. H. SPRONCK, H. ZWAARDEMAKER en L. BOLK tot gewone leden en van de Heeren EMIL FISCHER te Berlijn en B. GRASSI te Rome tot buitenlandsche leden der Akademie.

2°. Missiven van de Heeren J. P. VAN DER STOK, C. H. WIND, A. F. HOLLEMAN, C. H. H. SPRONCK, H. ZWAARDEMAKER, L. BOLK, EMIL FISCHER en B. GRASSI waarin zij dank betuigen voor hunne benoeming.

3°. Uitnoodiging van de Commissie voor de oprichting van een gedenkteeken voor KEKULÉ te Bonn tot bijwoning der plechtige onthulling op Dinsdag 9 Juni 1903. De Heer FRANCHIMONT verklaarde zich bereid de Akademie bij deze gelegenheid te vertegenwoordigen.

4°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 11 Mei 1903 waarin bericht wordt, dat de Heeren C. A. LOBRY DE BRUYN en S. HOOGEWERFF benoemd zijn tot gedelegeerden der Nederlandsche Regeering bij het van 2—8 Juni a.s. te Berlijn te houden Congres voor toegepaste scheikunde.

De nieuwbenoemde leden worden door de Heeren LOBRY DE BRUYN en WINKLER binnengeleid en door den Voorzitter verwelkomd.

Alvorens tot het wetenschappelijk gedeelte over te gaan herdenkt de Voorzitter de verdiensten van het in April l.l. overleden Buitenlandsch Lid der Akademie, den Amerikaanschen natuurkundige J. WILLARD GIBBS. Hij wijst er op dat het overlijden van dezen geleerde juist voor Nederland zulk een groot verlies is, daar hij door zijn werken aan den arbeid van vele Nederlandsche natuur- en scheikundigen een nieuwe richting heeft aangewezen. Hoezeer het werk van GIBBS in ons land gewaardeerd werd, blijkt ook daaruit, dat de „Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen te Haarlem" het eerste buitenlandsche wetenschappelijke genootschap was, dat zijn verdiensten huldigde door hem het lidmaatschap aan te bieden. Kort daarop volgde de benoeming tot buitenlandsch lid onzer Akademie.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS spreekt over: *„De vloeistoftoestand en de toestandsvergelijking"*.

(Deze mededeeling zal verschijnen in het Verslag der volgende Vergadering).

Physiologie. — De Heer HAMBURGER doet eene mededeeling namens den Heer E. HEKMA: „*Over de vrijmaking van trypsine uit trypsine-zymogeen.*"

I. *Over den invloed van zuren op de vrijmaking van trypsine uit trypsinogeen.*

Zooals bekend is, komt de trypsine, het eiwitverterend ferment van de pankreasklier, niet als zoodanig voor in die klier, maar in den vorm van een onwerkzaam voorstadium, waaraan HEIDENHAIN, wien wij de kennis van dit feit danken [1]) den naam „zymogeen" gaf.

Aangezien men echter, behalve trypsine ook andere enzymen heeft leeren kennen, die in een voorstadium worden afgescheiden, is het beter, gelijk men tegenwoordig veelal doet, hier niet te spreken van „zymogeen" maar van „trypsinogeen" of „protrypsine".

Al dadelijk ziet men zich voor de vraag gesteld of de vrijmaking van het ferment in de klier plaats heeft, dan wel eerst in den darm geschiedt. Volgens onderzoekingen van CAMUS en GLEY [2]) en van DELEZENNE [2]) zou het laatste gewoonlijk het geval zijn, volgens POPIELSKI [3]) altijd.

En dan komt men voor een tweede vraag te staan: Op welke wijze heeft die *vrijmaking in den darm* plaats?

Tot voor weinige jaren werd die vrijmakende werking alleen aan het zuur van het maagsap toegeschreven.

In den laatsten tijd is, onder den invloed van onderzoekingen in het laboratorium van PAWLOW verricht, ook het *darmsap* op den voorgrond getreden [4]).

Waar dus twee middelen aanwezig schenen om de vrijmaking van trypsine tot stand te brengen, was het van belang te weten, welke relatieve waarde aan ieder was toe te kennen. Daartoe heb ik de werking van zuren, onder anderen ook van zoutzuur tot een onderwerp van nauwkeurige studie gemaakt.

Wanneer men de mededeelingen in de litteratuur omtrent den invloed van zuren op de vrijmaking van trypsine nagaat, dan wordt men steeds verwezen naar de zooeven genoemde publicatie van R.

---

[1]) R. HEIDENHAIN, Beiträge zur Kenntniss des Pankreas. PFLÜGERS Archiv 1875, pag. 557.

[2]) CAMUS en GLEY; DELEZENNE. C. R. Soc. de Biol. LIV. (1902).

[3]) L. POPIELSKI, Ueber die Grundeigenschaften des Pankreassaftes. Centralbl. für Physiol. 9 Mei 1903.

[4]) N. P. SCHEPOWALNIKOW, Dissertatie. Petersburg 1899; PAWLOW, Das Experiment. Wiesbaden 1900, p. 15; WALTHER, Archives Ital. de Biol. 1901.

H. J. HAMBURGER en E. HEKMA, Over darmsap van den mensch. Verslag Koninkl. Akademie van Wetenschappen 1902, pag. 713.

HEIDENHAIN. Raadpleegt men evenwel die bron, dan blijkt dat aan dit vraagstuk nauwelijks een bladzijde wordt gewijd. Alleen wordt de methode, volgens welke HEIDENHAIN tot de uitkomst geraakt is, in 't kort aangegeven, bepaalde experimenten worden evenwel niet beschreven. *Hij merkt slechts op, dat hij, aan het einde van zijne onderzoekingen gekomen, gevonden heeft, dat glycerine-extracten van pankreaskliersubstantie veel krachtiger werken, wanneer de kliersubstantie vóórdat glycerine wordt toegevoegd wordt vermengd met azijnzuur, een observatie welke in geen der gevallen dat hij die methode toepaste, ooit faalde.*

Wanneer iemand als HEIDENHAIN een waarneming publiceert, dan moet men daarmede rekening houden, al zijn de proeven daarbij niet vermeld. In verschillende leer- en handboeken en monographiën vindt men dan ook meegedeeld dat zuren het vermogen bezitten de omzetting van trypsinogeen in trypsine tot stand te brengen, resp. te bevorderen [1]).

Ik heb de door HEIDENHAIN *gedane waarneming geheel kunnen bevestigen, doch een systematisch onderzoek heeft mij geleerd dat zij alleen geldt voor glycerine-extracten van de klier, maar geenszins voor waterige extracten of voor het uitgeperste kliersap.*

Uit het groot aantal experimenten dat ik tot dit doel heb verricht en die steeds tot dezelfde uitkomsten leidden, zal ik hier een enkele reeks meedeelen.

Allereerst volge hier een herhaling van HEIDENHAIN's experiment, De methode welke HEIDENHAIN aangeeft is de volgende:

Op iedere gram pankreaskliersubstantie, welke wordt fijngehakt en fijngewreven, wordt toegevoegd 1 c.c. azijnzuur van 1°/₀. De massa wordt opnieuw 10 minuten gewreven, en de aldus verkregen brei daarna vermengd met 10 gram glycerine. Na 3 dagen wordt deze massa gefiltreerd. Ik vervaardigde nu een glycerine-extract volgens dit voorschrift en daarnaast tevens glycerine-extracten waarbij in plaats van 1 c.c. azijnzuur van 1°/₀, resp. werd genomen 1 c.c. azijnzuur van $2^1/_2$°/°, 1 c.c. azijnzuur van 0.5°/₀ en 1 c,c. water.

De aldus verkregen extracten liet ik zonder (Kolom II) en ook na toevoeging van water (Kolom III) inwerken op eiwit [2]).

---

[1]) Ik noem hier slechts: HAMMARSTEN, Lehrbuch der physiol. Chemie, 1899. 4de druk, pag. 295.

A. GAMGEE, (Deutsche Ausgabe von ASHER und BEYER), Die Physiol. Chemie der Verdauung. 1897, pag. 231.

C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 1900. pag. 74 en 116.

[2]) Voor de kwantitatieve bepaling der eiwitvertering werd de methode van METT gevolgd. De proeven werden verder steeds verricht met pankreasklieren afkomstig van varkens. De temperatuur der broedstoof varieerde tusschen 37 en 39° C.

TABEL I.

I.	II.	III.
	eiwitvertering in millimeters.	Vertering van eiwit in mm. nadat na de eerste 3 dagen op 1 cc. extract 5 cc. water waren toegevoegd.
	na 3 dagen.	na de volgende 3 dagen.
1). pankreas substantie 1 gram azijnzuur van 1% 1 c.c. glycerine 10 c.c. } 3cc.	0	4.50 + 4.70 4.70 + 4.80 } 18.70
2). pankreas substantie 1 gram azijnzuur van 2½% 1 c.c. glycerine 10 c.c. } 3cc.	0	4.40 + 4.60 4.70 + 4.60 } 18.30
3). pankreas substantie 1 gram azijnzuur v. 0.5 % 1 c.c. glycerine 10 c.c. } 3cc.	0	4.80 + 5 4.90 + 5 } 19.70
4). pankreas substantie 1 gram water 1 c.c. glycerine 10 c.c. } 3cc	0	2.10 + 2.80 2.20 + 2.80 } 8.50

Men ziet dat, waar de glycerine-extracten van Kolom I werken op eiwit, na 3 dagen geen vertering optreedt (Kolom II). Dit was te verwachten. Immers, zelfs al was trypsine vrij geworden, dan zou het in de zuivere glycerine niet tot werkzaamheid hebben kunnen komen, aangezien, zooals bekend is, trypsine in zuivere glycerine niet oplosbaar is. Wel echter komt trypsine vrij als de glycerine-extracten met water worden verdund (Kolom III), en wel in die extracten welke met azijnzuur zijn vervaardigd (bij 1, 2, 3 *meer dan in* 4 *waarbij oorspronkelijk water werd gebruikt*). Het azijnzuur ondersteunt derhalve de vrijmaking der trypsine door water in glycerinemengsels. Een evenredigheid tusschen de concentratie van het azijnzuur en den omvang der azijnzuurwerking blijkt evenwel niet te bestaan.

Men zou nu kunnen meenen, dat men in Kolom III van tabel I te doen heeft met trypsine, die aanvankelijk omdat zij in onopgelosten toestand verkeerde onwerkzaam was, doch door toevoeging van water opgelost, werkzaam werd. Tabel II leert echter dat in het oorspronkelijke niet met water verdunde glycerine-extract *hoeye-*

naamd geen trypsine aanwezig was. Bij de proeven in tabel II vermeld, is namelijk aan de glycerine-extracten toegevoegd een Na_2CO_3 opl. van 1.2%. Was nu inderdaad trypsine vrijgemaakt dan hadden we hier vertering van eiwit mogen verwachten. Immers de trypsine is zeer goed werkzaam bij aanwezigheid van Na_2CO_3 van 1.2%, terwijl het laatste daarentegen de omzetting van trypsinogeen in trypsine geheel belet; een feit, dat reeds door HEIDENHAIN was gevonden en waarvan ik bij al mijne proeven dan ook steeds gebruik gemaakt heb om uit te maken of ik in een gegeven geval met trypsine-, dan wel met trypsinogeenhoudend materiaal te doen had.

TABEL II.

		eiwitvertering in mm.	
		na 3 dagen	na 6 dagen
1). pankreas substantie 1 gram azijnzuur van 1% 1 cc. glycerine 10 cc.	3 cc. + 12 cc. Na_2CO_3 opl. v. 1.2%	0	0
2). pankreas substantie 1 gram azijnzuur van 2½% 1 cc. glycerine 10 cc.	3 cc. + 12 cc. Na_2CO_3 opl. v. 1.2%	0	0
3). pankreas substantie 1 gram azijnzuur van 0.5% 1 cc. glycerine 10 cc.	3 cc. + 12 cc. Na_2CO_3 opl. v. 1.2%	0	0
4). pankreas substantie 1 gram water 1 cc. glycerine 10 cc.	3 cc. + 12 cc. Na_2CO_3 opl. v. 1.2%	0	0

Het blijkt derhalve uit de meegedeelde proeven dat 1 c.c. azijnzuur in concentraties van resp. 1, 2½ en 0.5% evenmin als 1 c.c. water in staat is uit één gram pankreassubstantie trypsine vrij te maken in den tijd (door HEIDENHAIN aangegeven) gedurende welken deze vloeistoffen, vóór dat glycerine werd toegevoegd, met de kliersubstantie in aanraking zijn geweest [1]). Wel kan echter zooals blijkt

[1]) Hier zij opgemerkt dat 1 c.c. azijnzuur resp. water en 1 gram kliersubstantie slechts de verhouding aangeven. In werkelijkheid werd steeds genomen 5 c.c. vloeistof op 5 gram kliersubstantie en natuurlijk eveneens 50 c.c. glycerine.

uit Tabel I *uit de glycerine-extracten* door middel van water, na langdurige inwerking, trypsine worden vrijgemaakt en dit proces wordt ondersteund door de aanwezigheid van azijnzuur. Doch de werking van azijnzuur is slechts van indirekten aard, *zij schijnt slechts de ongunstige werking welke glycerine uitoefent op de vrijmaking van trypsine, eenigermate te neutraliseeren.*

Indien dit zoo is, zoo was mijn gedachtengang, dan moet bij waterige extracten en bij persvocht van pankreasklieren, de gunstige werking van azijnzuur uitblijven. Dit bleek inderdaad het geval te zijn, gelijk tabel III en IV doen zien.

TABEL III.

	Versch P.sap. Twee druppels.		Direkt.	Na 18 uur.		Na 40 uur.	
			reactie tegenov. lakmoes-papier.	reactie tegenov. lakmoes-papier.	vertering van eiwit in mm.	reactie tegenov. lakmoes-papier.	vertering van eiwit in mm.
1	versch P.sap	+ 5 cc. azijnzuur 2½ %	zuur	zuur	0	zuur	0
2	»	+ 5 cc. » 1 %	»	»	0	»	0
3	»	+ 5 cc. » 0.5 %	»	»	0	»	0
4	»	+ 5 cc. » 0.1 %	»	»	0	»	0
5	»	+ 5 cc. » 0.05 %	»	»	0	zw. zuur	1.10+1 / 1.10+1.20 } 4.40
6	»	+ 5 cc. water	neutraal	neutraal	0	zwak alk.	1.40+1.30 / 1.20+1.30 } 5.20
7	»	+ 5 cc. Na_2CO^3 opl. 0.1 %	alkalisch	alkalisch	0	alkalisch	1.20+1.10 / 1.20+1.10 } 4.60
8	»	+ 5 cc. » 0.5 %	»	»	0	»	0.10+0.10 / 0+0 } 0.20
9	»	+ 5 cc. » 1 %	»	»	0	»	0
10	»	+ 5 cc. » 1.5 %	»	»	0	»	0
11	»	+ 5 cc. » 2 %	»	»	0	»	0
12	»	+ 5 cc. » 3 %	»	»	0	»	0
13	»	+ 5 cc. »darmwand-extract [1])	neutraal	zwak alk.	1.90+1.80 / 1.81+1.80 } 7.30	zwak alk.	4+4.10 / 4+4 } 16.10

[1]) Extract van de darmmucosa kan voor de vrijmaking van trypsine gebruikt worden in de plaats van natuurlijk darmsap. Hieromtrent meer in de volgende mededeeling.

TABEL IV.

Pankreassap van een klier welke 24 uur heeft gelegen bij kamertemperatuur, twee druppels.		Direkt.	Na 18 uur.		Na 40 uur.	
		reactie teg.over lakmoes-papier.	reactie teg.over lakmoes-papier.	vertering in mm.	reactie teg.over lakmoes-papier.	vertering in mm.
1	oud P sap + 5 cc. azijnzuur 2½ %	zuur	zuur	0	zuur	0
2	» + 5 cc. » 1 %	»	»	0	»	0
3	» + 5 cc. » 0.5 %	»	»	0	»	0
4	» + 5 cc. » 0.1 %	»	»	1.30+1.30) 1.40+1.40) 5.40	»	3+3) 3+3) 12
5	» + 5 cc. » 0.05 %	»	»	1.70+1.70) 1.70+1.70) 6.80	zw.zuur	3.40+3.30) 3.30+3.20) 13.20
6	» + water	neutraal	zwakalk.	2+2.10) 2+1.80) 7.90	zw. alk.	3.70+3.70) 3.80+3.80) 15
7	» + 5 cc. Na_2Co_3 opl. 0.1 %	alkalisch	alkalisch	1.50+1.60) 1.50+1.60) 6.20	alkalisch	3.20+3.10) 2.90+2.90) 12.10
8	» + 5 cc. » 0.5 %	»	»	1.50+1.50) 1.40+1.50) 5.90	»	2.90+2.80) 2.80+2.70) 11.20
9	» + 5 cc. » 1 %	»	»	1.20+1.30) 1.30+1.30) 5.10	»	2.60+2.70) 2.60+2.70) 10.60
10	» + 5 cc. » 1.5 %	»	»	1.20+1.30) 1.30+1.30) 5.10	»	2.40+2.40) 2.50+2.60) 9.90
11	» + 5 cc. » 2 %	»	»	0.90+0.90) 1+1) 3.80	»	1.90+2) 1.80+1.70) 7.40
12	» + 5 cc. » 3 %	»	»	0.50+0.50) 0.50+0.50) 2	»	1+1.20) 1.10+1.20) 4.50
13	» + 5 cc. darmw.extract.	neutraal	zwakalk.	2.40+2.60) 2.60+2.50) 10.10	zwakalk.	4.40+4.30) 4.20+4.20) 17.10

Tabel III leert, dat wanneer men een paar druppels versch, uitgeperst pankreasvocht, dat blijkens proef 9, 10, 11 en 12 geen trypsine bevat, met azijnzuur van 2½, 1, 0.5 en 0.1 % vermengt, de vertering van eiwit uitblijft. Doch wanneer men het azijnzuur meer verdund neemt, n. l. 0.5 %, dan heeft na langen tijd wel trypsinevorming plaats, maar niet in sterkere mate dan wanneer, in plaats van azijnzuur, water wordt gebruikt.

Men zou nu kunnen meenen dat de trypsine onder den invloed van het azijnzuur wel vrij kwam, doch bij de aanwezige zure reactie niet zou kunnen werken. Tabel IV doet zien, dat dit voor een deel ook het geval is. Want wanneer men een oude klier neemt, waarin

zich blijkens 9, 10, 11 en 12 vrije trypsine bevindt en men voegt er evenals in tabel III, azijnzuur van $2^1/_2$, 1 en 0.5 °/₀ bij, dan blijft iedere werking uit. Het zuur in deze concentraties belet de trypsinewerking. Wanneer echter azijnzuur van 0.1 °/₀ wordt gebruikt dan wordt blijkens tabel IV proef 4, de trypsinewerking niet opgeheven. Derhalve moet in proef 4, tabel III *de trypsinevrijmaking door azijnzuur van* 0.1 °/₀ *zijn belet.*

Voorts leert tabel III dat met versch pankreasvocht na 18 uur in geen enkel geval vertering van eiwit werd verkregen behalve in proef 13.

Hieruit blijkt duidelijk dat water en azijnzuur van 0.05 °/₀ ver achterstaan bij darmwand-extract (resp. darmsap) wat betreft hunnen invloed op de vrijmaking van trypsine uit trypsinogeen.

Gelijke resultaten als met azijnzuur werden verkregen met *zoutzuur*, *melkzuur* en *boterzuur*. Voor zoutzuur moge dit blijken uit de volgende tabel.

TABEL V.

Versch pankreassap, twee druppels.	Eiwitvertering in mm.	Eiwitvertering in mm.	Na 41 uur in de broedstoof gestaan te hebben, werd aan 6 en 7 zooveel van een opl. van Na_2CO_3 toegevoegd tot het Na_2CO_3 gehalte ongeveer 1°/₀ bedroeg.
	Na 17 uur.	Na 41 uur.	Vertering van eiwit na nogmaals 2 × 24 uur, in 6 en 7.
1) pankreassap + 3 cc. water	0	1.80+1.70, 1.70+1.90 } 7.10	
2) » + 3 cc. Na_2CO_3 opl. 1 °/₀.	0	0	
3) » + 3 cc. darmwand extract.	1.60+1.50, 1.50+1.50 } 6.10	4+4.20, 4+4.10 } 16.30	
4) » + 3 cc. HCl 0.02½ °/₀.	0	1.70+1.80, 1.70+1.70 } 6.90	
5) » + 3 cc. HCl 0.05 °/₀.	0	1.70+1.60, 1.60+1.60 } 6.50	
6) » + 3 cc. HCl 0.1 °/₀.	0	0	0
7) » + 3 cc. HCl 0.5 °/₀.	0	0	0

Uit deze tabel blijkt dat zoutzuur in uiterst zwakke concentraties (0.02½ en 0.05 °/₀) de trypsinevrijmaking niet belet. Gunstig werkt het evenwel niet. Bij aanwezigheid van eenigermate sterkere con-

centraties van zoutzuur (0.1 %, 0.5 %) wordt de trypsinevrijmaking daarentegen geheel onmogelijk. Dat inderdaad in 6 en 7 geen trypsine is vrij geworden, welker werking misschien door het zoutzuur zou kunnen worden belet, blijkt uit het feit dat, wanneer na 41 uur aan de in 6 en 7 genoemde vloeistoffen zooveel van een oplossing van Na_2CO_3 wordt toegevoegd, totdat het Na_2CO_3 gehalte ongeveer 1 % bedraagt, ook dan na 2×24 uur nog geen vertering van eiwit heeft plaats gehad.

Men mag uit de meegedeelde proeven met zekerheid de volgende conclusie trekken:

1) De meening, sedert 1875 op grond van HEIDENHAIN's uitspraak gangbaar, dat zuren in staat zouden zijn de vrijmaking van trypsine uit trypsinogeen te bevorderen is niet juist; veeleer gaan zij die vrijmaking tegen.

2) Dat HEIDENHAIN tot die uitspraak kwam is toe te schrijven aan de toevallige omstandigheid dat deze onderzoeker in plaats van met het uitgeperste sap of met waterige extracten van pankreasklieren te werken, glycerine-extracten van de klier heeft genomen. De gunstige werking welke de aanwezigheid van azijnzuur bij zijn experimenten uitoefende, en die ik bevestigd vond, is te danken aan het feit dat azijnzuur de schadelijke werking van het glycerine op de vrijmaking vermindert.

3) Is dus gebleken dat het maagsap de vrijmaking van trypsine hoegenaamd niet bevordert, doch veeleer tegenwerkt, dan mag derhalve worden besloten, *dat, al het gewicht bij die vrijmaking valt op het darmsap, een feit dat nog in belangrijkheid wint, waar de onderzoekingen van* POPIELSKI *met zekerheid hebben geleerd, dat in het geheel geen vrije trypsine in het pancreassecretum voorkomt, doch alles daarin aanwezig is als trypsinogeen.*

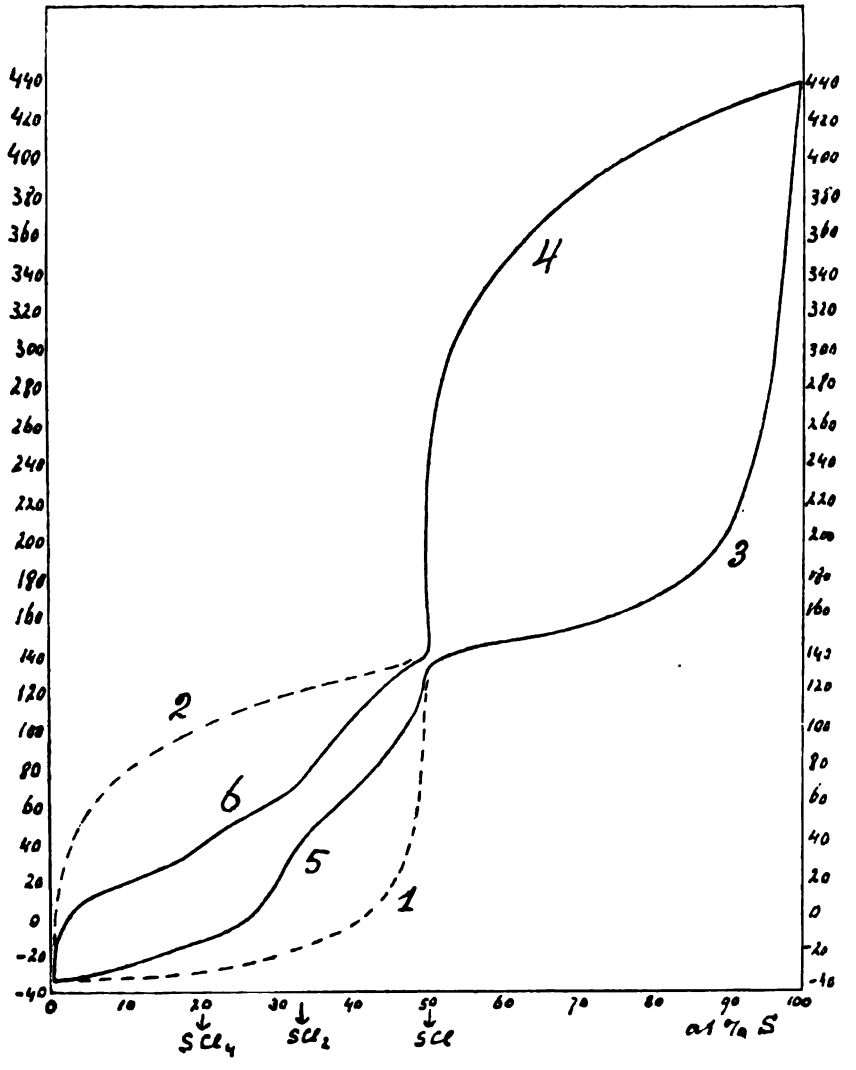
Aan het einde van dit opstel gekomen, is het mij een aangename plicht Prof. HAMBURGER dank te zeggen voor de gelegenheid mij geboden dit onderzoek te verrichten, alsmede voor de nuttige wenken mij steeds welwillend gegeven.

Physiologisch laboratorium der Rijksuniversiteit
te Groningen. Mei 1903.

Scheikunde. — De heer Bakhuis Roozeboom doet eene mededeeling over: *„De kooklijnen van het stelsel zwavel en chloor"*.

De binaire stelsels waarin voor een grooter of kleiner bedrag vorming van complexe moleculen aangenomen mag worden, zijn ten opzichte van de evenwichten tusschen eene vloeibare en vaste phasen betrekkelijk veelvuldig onderzocht; daarentegen bijna niet ten aanzien van de evenwichten tusschen vloeistof en damp.

Ik stelde mij daarom voor bij dampspannings- en kooklijnen dit verband nader toe te lichten door een serie voorbeelden, waarin de aard en de mate van de complexe moleculen afwisselden, ten einde daardoor eene aanschouwelijker voorstelling te verkrijgen van den



aard der vervormingen welke deze lijnen ondergaan, vergeleken met de eenvoudige gevallen, waarin het binaire stelsel slechts uit twee soorten moleculen bestaat.

Zoodanig voorbeeld levert nu het stelsel zwavel + chloor, waarvan in nevenstaande figuur (p. 11) de kooklijnen zijn voorgesteld, zooals die door den heer ATEN bepaald werden.

Vloeibare zwavel en vloeibaar chloor zijn in alle verhoudingen met elkaar mengbaar. Vormden zich in deze mengels geenerlei verbonden molekulen dan zouden twee regelmatig verloopende kooklijnen te verwachten zijn, die wegens de zeer uiteenloopende ligging der kookpunten der beide komponenten in het midden zeer ver van elkaar zouden afwijken.

In deze mengsels vormt zich echter eene tamelijk stabiele verbinding S_2Cl_2. Ware deze verbinding volkomen stabiel, d.w.z. bestond eene vloeistof en een damp van de samenstelling S_2Cl_2 uit niets anders dan molekulen dezer formule, dan zou bij dit punt vloeistof en damp volkomen gelijk in samenstelling moeten zijn en het stelsel $S + Cl$ in werkelijkheid de aaneenvoeging der twee stelsels $S + S_2Cl_2$ en $S_2Cl_2 + Cl_2$ zijn, die wel tot eene figuur naast elkander gevoegd zouden kunnen worden, maar waarbij dan de vloeistof- en de damplijnen bij de samenstelling S_2Cl_2 niet continu in elkaar zouden overgaan.

Daar nu bekend was dat de dissociatie van S_2Cl_2 in dampvorm slechts gering is, werd verwacht dat in het stelsel $S + Cl$ de aansluiting bij de samenstelling SCl wel continu zou geworden zijn, maar zóó, dat toch in dit punt vloeistof en damplijn bijna tezamen komen.

Deze stand van zaken werd nu gevonden en wordt in de figuur aangeduid door de vloeistoflijn 1, 3 en door de damplijn 2, 4. Men ziet dat bijna de lijnen 1 en 2 en 3 en 4 in een zelfde punt samenkomen ter plaatse van de samenstelling SCl, maar in werkelijkheid is hier continuiteit, waaruit blijkt dat S_2Cl_2 noch in vloeistof- noch in dampvorm volmaakt bestendig is. Het verschil is echter zoo gering, dat dit type wel een der geringste vormen van afwijking vertoont.

Bij binaire mengsels waar eene eventueele verbinding meer gedissocieerd is, zullen de beide lijnen ter plaatse dezer verbinding sterker afwijken. De vloeistof- en damplijn van het geheele stelsel zullen dan meer en meer de gedaante krijgen, die in de figuur aan de beide helften toekomt.

Het onderzoek leverde echter in de onderste helft nog eene bijzonderheid op. De kooklijnen 1 en 2 voor de mengsels, wier samen-

stelling tusschen Cl en S Cl ligt, gelden namelijk slechts voor mengsels die uit vloeibaar $S_2 Cl_2$ en vloeibaar Cl_2 versch bereid zijn.

Deze mengsels behouden bij temperaturen beneden 0° zeer lang hunne gele kleur en vertoonen dan de aangegeven kooklijnen 1 en 2.

Bij hoogere temperaturen, boven 40° zelfs vrij snel, ziet men echter de kleur donkerder en ten slotte bloedrood worden, het meest bij mengsels in de buurt der samenstelling $S Cl_4$.

De kookpunten stijgen dan, soms zeer aanmerkelijk tot een maximumbedrag van ± 70°, zoodat de lijn 5 voor de definitieve kookpunten gevonden wordt van vloeistoffen die hun eindevenwicht bereikt hebben, wat bij kamertemperatuur na eenige uren het geval is.

Tegelijker tijd komt in plaats van de damplijn 2 de nieuwe damplijn 6. Daar de reactiesnelheid boven 40° zeer groot wordt, zijn de lijnen 1 en 2 boven deze temperatuur niet goed te bepalen. Voor 1 geeft dit weinig bezwaar, daar haar verder beloop vrij wel vertikaal moet zijn; maar het bovenste stuk van 2 is daardoor vrij onzeker.

De definitieve kooklijnen 5 en 6 liggen veel dichter bij elkaar dan de eerstgenoemden en hebben bovendien eene uiterst onregelmatige gedaante. Het is voorshands niet uit te maken of dit alleen toe te schrijven is aan de vorming van $S Cl_4$ molekulen in de mengsels, of dat nog andere verbonden molekulen in het spel zijn.

De vorming van verbonden moleculen is behalve aan de kleursverandering ook aan een volumeverkleining te bemerken en zal zoo mogelijk quantitatief bestudeerd worden.

Ook de belangrijke vraag op welke wijze de smeltlijn van vast $S Cl_4$ gewijzigd wordt door de aanwezigheid van meer of minder verbonden molekulen in de vloeistofphase is nog in onderzoek.

Scheikunde. — De Heer S. Hoogewerff doet eene mededeeling ook namens den heer W. A. van Dorp *„Over de verbindingen van onverzadigde ketonen met zuren"*.

Door de publicaties van Baeyer en Villiger, bepaaldelijk door hunne mededeeling over *„Dibenzalaceton und Triphenylmethan. Ein Beitrag zur Farbtheorie* [1])" werden wij er toe geleid bij de voortzetting der onderzoekingen, waaromtrent wij de eer hadden in de vergadering van 28 Sept. 1901 een overzicht te geven, [2]) onder andere

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. **35** (1902), p. 1189.

[2]) Zie ook Rec. d. Trav. Chim. des Pays-Bas et de la Belgique XXI, p. 349 (1902).

juist ook met de door die schrijvers gebezigde ketonen eenige proeven te nemen.

Op grond onzer ervaringen toch konden wij met sommige gevolgtrekkingen, door genoemde geleerden gemaakt, ons niet vereenigen en kwam ons een nader onderzoek gewenscht voor.

Daar onze onderzoekingen nog niet afgeloopen zijn, zouden wij tot eene mededeeling der tot heden verkregen resultaten niet overgaan, ware niet zeer onlangs van de hand der heeren VORLAENDER en MUMME [1]) eene belangrijke verhandeling over „*die Addition von Säuren an α β ungesättigte Ketone*" verschenen, waarin de schrijvers tot andere gevolgtrekkingen komen dan door BAEYER en VILLIGER zijn gemaakt. Daar we ons ook met de beschouwingen van VORLAENDER en MUMME niet geheel kunnen vereenigen, zien we ons verplicht heden de volgende beknopte en voorloopige mededeeling te doen.

BAEYER en VILLIGER beschouwen overeenkomstig hun vroeger ingenomen standpunt [2]) ook de verbindingen van het benzal- en dibenzal-, van het anisal- en dianisalaceton met zuren als oxoniumzouten, dus als verbindingen, waarin de vastlegging van het zuur tot stand komt door de vierwaardigheid van het zuurstofatoom.

De kleur, welke deze oxoniumzouten bezitten, is volgens hen een gevolg van eene bijzondere eigenschap, der „Halochromie." Deze eigenschap wordt gevonden naarmate in het molecule meerdere benzolkernen opgehoopt zijn en in deze meerdere substituenten zijn ingetreden, die het basisch karakter verhoogen. Dianisalaceton vertoont die eigenschap sterker dan anisalaceton of dan dibenzalaceton. NIETZKI's theorie, dat de kleuring van organische verbindingen aan de aanwezigheid van onverzadigde radikalen zou gebonden zijn, moet derhalve worden uitgebreid.

In tegenstelling met het voorafgaande zien VORLAENDER en MUMME in de $\alpha\beta$ koolstof-dubbelbinding, welke in de genoemde ketonen voorkomt, de oorzaak der zuuradditie en achten zij, met verwijzing naar CLAISEN's resultaten, het vastgelegd worden van het zuur door de carbonylgroep in het dubbele koolstofbinding bevattende keton zeer onwaarschijnlijk. Ook wordt BAEYER's begrip der *halochromie* door hen teruggewezen.

In de door hen onderzochte gevallen strookt het aantal molekulen HCl, hetwelk door 1 mol. van het keton wordt opgenomen, met hunne opvatting. Zoo bij het dibenzalaceton en het dianisalaceton, waar,

---

[1]) D. VORLAENDER und E. MUMME. Ber. d. D. Chem. Gesell. **36** (1903), p. 1470. Zie ook de in die Afl. volgende twee verhandelingen van VORLAENDER en van VORLAENDER en SCHROEDTER.

[2]) Ber. d. D. Chem. Gesell. **34** (1901), p. 2679 en 3612; **35** (1902), p. 1201.

gelijk ook met onze waarnemingen overeenkomt, tot twee mol. HCl worden vastgelegd, terwijl, althans bij het dibenzalaceton, BAEYER en VILLIGER aannemen, dat slechts 1 mol. HCl wordt opgenomen.

VORLAENDER en MUMME zien in de omstandigheid, dat niet meer dan 2 mol. halogeenwaterstof worden opgenomen, het bewijs, dat slechts de koolstofdubbelbindingen reageeren (waarbij zij uitsluitend die, welke zich in de $\alpha\beta$ positie's bevinden, op het oog hebben); werkte de carbonylgroep mede, zoo moesten 3 mol. halogeenwaterstof zich met 1 molecule keton verbinden. Zij slagen er niet in constante verbindingen met meer dan 1 mol. zwavelzuur te bereiden en hoewel door hen wel onderscheiden wordt tusschen gekleurde en ongekleurde verbindingen van zuren met $\alpha\beta$ onverzadigde ketonen, waarbij zij op de bestendigheid der laatstgenoemde verbindingen wijzen, wordt door hen altijd [l. c. p. 1480] de additie van het zuur aan de $\alpha\beta$ dubbelbinding toegeschreven; ter verklaring van het verschijnsel stellen zij eene stereo-electrische hypothese op.

Hoewel nu in eenige opzichten onze resultaten met die van VORLAENDER en MUMME overeenstemmen en ook wij aan de koolstofdubbelbinding bij het ontstaan der gekleurde additieproducten een belangrijken invloed toekennen, zij het ons vergund toch op een o. i. belangrijk punt te wijzen, waarin wij met laatstgenoemde scheikundigen verschillen.

Een blik op het onderstaande overzicht van door ons verkregen en geanalyseerde verbindingen leert, dat ook door ons bij de inwerking van halogeenwaterstof op verschillende ketonen tot heden geene verbindingen zijn bereid, welke op 1 mol. keton meer dan 2 mol. halogeenwaterstof bevatten. Maar met andere zuren zijn door ons verbindingen verkregen, die een grooter aantal moleculen zuur bevatten. Het aantal mol. zuur, dat opgenomen is, overtreft in enkele gevallen dat, hetwelk had kunnen worden gebonden zoo *slechts* de dubbele koolstofbindingen en *niet ook* de carbonylgroep hier werkzaam zou zijn; waarbij in het oog dient gehouden te worden, dat meerbasische zuren in deze met eenbasische zijn gelijk te stellen.

Dit geldt voor de cursief gedrukte verbindingen.

BENZALACETON.

$C_{10}H_{10}O + 3H_3PO_4$.

DIBENZALACETON.

$C_{16}H_{14}O + 2HCl$; $C_{16}H_{14}O + H_2SO_4$; $C_{16}H_{14}O + 3H_2SO_4$; $C_{16}H_{14}O + CHCl_2COOH$.

MONOANISALACETON.

$C_{11}H_{12}O_2 + 2H_3PO_4$; $C_{11}H_{12}O_2 + CHCl_2COOH$.

DIANISALACETON.

$C_{19}H_{18}O_3 + HCl$; $C_{19}H_{18}O_3 + 2\,HCl$; $C_{19}H_{18}O_3 + 2\,HBr$.
$C_{19}H_{18}O_3 + H_3PO_4$[1]; $C_{19}H_{18}O_3 + H_2SO_4$;
$C_{19}H_{18}O_3 + 2H_2SO_4$; $C_{19}H_{18}O_3 + CHCl_2COOH$.

DICINNAMYLIDENACETON.

$C_{21}H_{18}O + HCl$; $C_{21}H_{18}O + 2\,HCl$.

Wat betreft de door ons gevolgde wijzen van bereiding en de analytische gegevens treden wij hier niet in bijzonderheden. Genoeg zij op te merken, dat de verbindingen met HCl verkregen zijn door, gewoonlijk bij —15°, droog HCl over het keton te doen strijken tot geene gewichtsvermeerdering meer plaats vond; dat de vorming der verbindingen met andere zuren plaats had, hetzij door het oplossen van het keton in het onverdunde zuur, of met azijnzuur of aether als verdunningsmiddel; dat het uitwasschen der verbindingen werd vermeden, om ontleding te ontgaan, maar dat zij tusschen onverglaasd porceleinen platen in den exsiccator werden drooggeperst, en dat zwavelzuur, phosphorzuur en dichloorazijnzuur zoowel maatanalytisch als gewichtsanalytisch werden bepaald. Door water worden deze verbindingen gemakkelijk of vrij gemakkelijk ontleed, waarbij ten slotte het keton onveranderd wordt teruggewonnen. In hoeverre deze ketonen, behalve geel, ook ongekleurd kunnen optreden, maakt een punt van onderzoek uit.

Wij merken nog op, dat, wanneer het ons gelukte van een dezer ketonen met een zuur meer dan eene verbinding te bereiden, van die producten de intensiteit van kleur met het aantal zuurmoleculen schijnt *toe te nemen*, in tegenstelling dus met hetgeen bij sommige basische kleurstofgroepen wordt gevonden, ten opzichte van de kleur hunner zouten.

Uit de medegedeelde waarnemingen volgt, dat bij verscheidene verbindingen dezer ketonen met zuren *moet* worden aangenomen, dat de carbonylgroep medewerkt [2]; maar dan is, bij de gelijkaardigheid der gevormde verbindingen, dit voor alle waarschijnlijk.

Wellicht zal het mogelijk zijn eene verklaring der reacties, welke hier plaats grijpen, te vinden, wanneer men uitgaat van de hypothese der „conjugirten Doppelbindungen" van THIELE, ook door VORLAENDER en MUMME genoemd, maar door hen bestreden.

VORLAENDER en MUMME bestrijden de bij deze opvatting plaats

---

[1]) Eene verbinding van 1 mol. dianisalaceton met 4 mol. H_3PO_4, welke door ons werd verkregen, laten wij, tot nader onderzoek haar bestaan bevestigd heeft, buiten beschouwing.

[2]) Zie Recueil d. Trav. Chim. d. Pays Bas et de la Belgique. XXI p. 349.

vindende enolvorming door op te merken, dat alsdan gemakkelijk bij de gelijktijdige inwerking van azijnzuuranhydride geacetyleerde producten hadden moeten ontstaan, en zij deze, naar de proeven in hunne verhandeling medegedeeld, niet hebben verkregen. Maar dit bewijs komt ons niet steekhoudend voor, waar VORLAENDER en SCHROEDTER in eene volgende verhandeling [1]) uit dibenzalaceton met geconc. H_2SO_4 en azijnzuuranhydride eene geacetyleerde verbinding verkrijgen, die wel dieper ingrijpende verandering heeft ondergaan, maar toch uit een acetylderivaat van het uit het keton gevormde enol kan ontstaan zijn.

Daarenboven hebben wij bij het leiden van HCl over sommige ketonen, zoo bij het dicinnamal-aceton, naast opname van 1 mol. en van 2 mol. HCl, zeer bepaald de afsplitsing van H_2O waargenomen, in eene hoeveelheid, welke tot 1 mol. per mol. gebezigd keton nadert.

Dit onderzoek, waarbij wij ons weder in de medewerking van den heer v. BREUKELEVEEN te verheugen hadden en waarbij de heeren ROLDANUS, VERKOREN en JACOBSEN behulpzaam waren, wordt voortgezet.

Aardkunde. — De Heer MARTIN biedt namens den Heer EUG. DUBOIS een opstel aan over: *„Diep gelegen keienleem van een jongeren ijstijd in den bodem van Noord-Holland"*.

In het Koningsduin nabij Castricum zijn onlangs, ten behoeve van een op te richten provinciaal gesticht, grondboringen uitgevoerd, waarbij, door de welwillendheid van den Heer J. SCHOLTENS, hoofdingenieur van den Provincialen Waterstaat in Noord-Holland, ik in de gelegenheid werd gesteld om eenige hydrologische waarnemingen te doen en ook kennis te nemen van de aangetroffen grondsoorten.

Bij het onderzoek van de laatsten kwam eene merkwaardige bijzonderheid aan den dag, die ik vervolgens ook van eene vroeger te Uitgeest verrichte boring leerde kennen.

Terwijl namelijk in de duinen te Castricum tot nabij het ondereind der boringen geen geologische feiten werden waargenomen, die mij niet reeds van elders bekend waren, bleek in twee, op een afstand van ongeveer een halven kilometer in noord-zuidelijke richting van elkander gelegen boorgaten, beneden 32.5 ÷ A. P., een zeer taai leem voor te komen, dat alle eigenschappen van keienleem bezit. Onmiddellijk daarop rust een ongeveer 12 M. dikke laag van grof zand en grind, welke nabij hare basis, naast Rijnkeitjes, ook Scandi-

[1]) l. c. pag. 1490.

navische keitjes bevat. Zeer waarschijnlijk — verschillende omstandigheden wijzen daarop — zijn althans van de laatst bedoelde soorten vele der omhoog gebrachte keitjes uit het leem afkomstig.

Zooals gezegd is was het leem zeer taai, evenwel vermengd met scherpkantig fijner en grover gesteentegruis. Geslibt behoeft het dagen om te bezinken, ja na weken is die bezinking nog slechts zeer onvolkomen. Gedroogd is het zoo hard alsof het gebakken ware. Kortom het is een echt glaciaal keienleem. De kleur is blauwachtig grijs; geel of roodachtig leem ware trouwens bij die diepe ligging niet te verwachten.

De keitjes, afkomstig uit de grindbank, en voor een deel stellig uit het leem, zijn merkwaardig wegens den aard der gesteenten, waaruit zij bestaan.

Behalve kwartsieten van verschillende kleur, fijnkorrelige, sterk glimmerhoudende grijze zandsteen, wit kwarts, lydiet, vuursteen, komen voor granieten en eenige andere gemengde kristallijne gesteenten, o. a. ook alnöiet, in 't geheel 30 keitjes, die klaarblijkelijk alle van Scandinavischen oorsprong zijn, maar ook raapte ik uit het van boven het leem omhoog gebrachte grind, dat bij het boren wel voor een deel uit het leem was uitgespoeld, ook een dertigtal keitjes van Silurische kalksteen, meest Beyrichiënkalk, op, gelijk aan die welke mij uit de grondmoraine van het Oude-Mirdummer Klif in Gaasterland wel bekend was, en welke den bedoelden oorsprong van een groot deel der keitjes boven allen twijfel stelt. Het grootste van die kalksteenkeitjes, dat uit koraalkalk bestaat, heeft 32, het kleinste 8 m.M. maximale afmeting. Een schieferkeitje van 33 m.M. grootste afmeting heeft het voorkomen van door glaciale werking geslepen te zijn.

Dat men hier in den ondergrond met eene vorming van denzelfden aard te doen heeft als die ter zuidkust van Friesland aan den dag ligt werd dan volkomen duidelijk door het onderzoek van grondmonsters van eene vroeger, op het stationsemplacement te Uitgeest, op 5 tot 6 K.M. afstand in zuidoostelijke richting van het terrein der boringen bij Castricum, door den heer A. J. Stoel Jr. verrichte boring. De heer Stoel, die ook de boringen in het duin bij Castricum uitvoerde, had van die boring te Uitgeest, evenals van vele andere door hem gedane boringen, de grondmonsters bewaard, van welke hij mij toestond kennis te nemen.

Ook te Uitgeest zijn, op gelijke diepte als bij Castricum, namelijk vanaf 31 M., en wel tot 38 M. ÷ A.P., in leem met gruis van gesteenten, volkomen gelijk aan dat van Castricum, tal van keien aangetroffen, van zelfs aanzienlijke afmetingen, en voor meer dan de helft zeker van Scandinavischen oorsprong. Daaronder weder grof

grindachtig zand tot 43 M. diepte, waar de bovenkant ligt van eene bank tamelijk vette klei [1]).

Volgens mededeeling van den heer STOEL zijn deze keien grootendeels uit de leembank van 7 M. dikte afkomstig. Inderdaad vertoonden eenige keien nog vast aanklevende leemdeelen. Onder de gesteenten treden, naast kwartsieten, waarvan de grootste 85 m.M. maximale afmeting bezit, wit kwarts, een enkele lydiet en zandsteen, eenige walnootgroote stukken arkose, verder verschillende gemengde kristallijne gesteenten van Scandinavische herkomst: granieten, dichte porfier, lestiwariet, ornöiet, glimmerschiefer, vooral vuursteenknollen, die tot 60 m.M. afmeting bezitten, op den voorgrond.

Doch het meest van belang zijn weder Silurische kalksteenkeien, waarvan hier 5 stuks, meest uit Beyrichiënkalk bestaande, treffend gelijkend op die welke in het leem van het Mirdummer Klif voorkomen, bewaard zijn. Deze keien hebben de volgende afmetingen.

I. 39 × 33 × 24 mM. II. 44 × 35 × 18 mM.
III. 33 × 25 × 25 " IV. 34 × 33 × 17 "
V. 30 × 27 × 20 "

Onmiskenbaar zijn I en II *door glaciale werking gladgemaakt en karakteristiek gekrast*, terwijl de drie overige, toch weinig harde steenen, althans het kantige voorkomen van glaciale keien vertoonen.

Er zij nog op gewezen, dat hier, gelijk in het leem van het Mirdummer Klif, vuursteenen en Silurische kalksteenen tot de meest vertegenwoordigde gesteenten behooren.

De medegedeelde feiten bewijzen derhalve, dat beneden 31 ÷ A.P., in de bedoelde streek van Noord-Holland, keienleem eener grondmoraine gelegen is. Daarop rust te Uitgeest en bij Castricum grof zand en grind, uit welks diepste deel wel eenige van de beschreven erratica afkomstig zijn, en dat schelpen bevat, die het als behoorende tot de zoogenoemde Eemlaag, het aequivalent van het *Flandrien* van RUTOT, kenmerken.

Van belang ter vergelijking met de bodemgesteldheid op andere punten in onze Noordzee-provinciën is het nu, dat bij twee andere, ongeveer in het midden tusschen de beide beschreven boringen in het Koningsduin te Castricum uitgevoerde boringen, waarvan eene 45 M. ÷ A.P. bereikte, op de overeenkomstige diepte keienleem ontbrak. Wel werd daarbij op 40 M. ÷ A.P. een 0.30 tot 0.40 M. dik laagje klei aangetroffen en tusschen 30 en 35 M. ÷ A.P. grof zand en grind, dat enkele keitjes van Beyrichiënkalksteen bevatte.

[1]) De kennis van de hoogteligging van het boorpunt te Uitgeest en het nog te vermelden te Alkmaar heb ik te danken aan mij door den heer Ingenieur L. C. WESTHOFF verstrekte gegevens.

Wegens het ontbreken in beide laatst bedoelde boringen van duidelijk herkenbaar keienleem zou hier aan het bestaan van eene grondmoraine onmiddelijk onder de „Eemlaag" evenmin het vermoeden zijn gewekt geworden als het meestal elders het geval is. Toch ontbreken ook op andere plaatsen in en nabij de duinen van het vaste land van Noord-Holland bewijzen van haar voorhanden zijn niet.

Zoo werd bij eene grondboring, die eenige jaren geleden, ten behoeve der Haarlemsche waterleiding, in de duinen, op 3 K.M. ten westen van Zandpoort en 12.5 K.M. ten zuidwesten van het boorpunt te Uitgeest, was uitgevoerd, tusschen 38.75 en 43.75 ÷ A.P. eene, 5 M. dikke, bank van zanderige klei, of liever leem, naar onderen eindigend in kleihoudend zand aangetroffen, welke thans bleek tot dezelfde grondmoraine als die van Castricum en Uitgeest te behooren. Schelpen van de Eemlaag komen daarbij voor tot 35 ÷ A.P. Hoewel nu die klei of dat leem vrij zuiver schijnt te zijn, blijkt bij slibben die stof toch wel voor $^1/_4$ uit scherpkantig zand te bestaan, en dit bevat eenige keitjes van bijzonder merkwaardigen aard. Uit ongeveer 100 c.M^3. van het leem werden verkregen 9 kantige keitjes van Beyrichiënkalk, waarvan het grootste 10 m.M. afmeting bezit, en 12 fragmenten van gemengd kristallijne gesteenten van verschillende soorten; onder anderen bestaan er twee uit felsietporfier. Een ongeveer even groote hoeveelheid van het kleihoudend scherpe zand, aan de basis, bij 43.55 M. ÷ A.P., genomen, leverde 10 keitjes op van dezelfde Scandinavische kalksteensoort, waarvan het grootste 12 m.M. maximale afmeting bezit, benevens 15 stukjes van onderscheidene gemengd kristallijne gesteenten, waaronder twee uit dichte porfier bestaan. Daarnaast komen in beide monsters nog *slechts enkele* roode en grijze kwartsieten en een enkel vuursteenschilfertje voor. De typische Rijnsche gesteenten staan in ieder geval zeer op den achtergrond. Zonder eenigen twijfel is dit leem van het noordelijk uiteinde der prise d'eau van de Haarlemsche waterleiding een keienleim van Scandinavische herkomst, de grondmoraine van een ijsuitbreiding, die aan de Eemlaag, welke men als de jongste laag van het Diluvium in ons land beschouwt, onmiddellijk vooraf ging. De onderkant der genoemde, zeeschelpen bevattende laag beantwoordt dus wel aan het tijdstip, dat deze laatste ijsbedekking juist ten einde kwam.

Te Haarlem vond Lorié dien onderkant bij 35.6 M. ÷ A.P, en een overeenkomstig cijfer vond ik zelf bij een aantal te Haarlem uitgevoerde boringen, waarvan de heer Stoel de monsters bewaard had. Te Velzen gaan de schelpen tot 36 M. ÷ A.P., te Castricum tot 31.5 M., te Uitgeest tot 31 M., te Purmerend tot 32 M., te Alkmaar tot 34 M. (een gelijk cijfer vond ook Lorié), te Vogelenzang

volgens LORIÉ) tot 36.6 M.; in het duin tusschen Katwijk en Scheveningen werden bij boringen der Leidsche en Haagsche waterleidingen schelpen aangetroffen tot 28 M. ÷ A.P. en te Monster, bij boringen der Delftsche waterleiding, tot ten minste 30 M. ÷ A.P.

Iets hooger, zeggen wij bij rond 30 M. ÷ A.P. gemiddelde diepte, of nog enkele meters minder diep, ligt in het westelijk hoofdgedeelte van Noord- en Zuid-Holland de bovenkant eener zone van grof, dikwijls grindachtig zand, zelfs fijn grind, dat kleiner of grooter keien pleegt te bevatten. Zij beantwoordt aan eene laatste vermeerdering van het geologisch transport in de diluviale periode, welke in verband stond met een jongeren ijstijd. Thans veertien jaren geleden reeds werd het bestaan daarvan door Dr. LORIÉ niet onmogelijk geacht, zonder dat hij evenwel, bij onze toenmalige kennis van den Nederlandschen bodem, een verdergaand besluit zou hebben durven trekken [1]), voor het *Flandrien* is, in 1899, het voorkomen van noordsche erratische keien geconstateerd door RUTOT. [2]).

Dat men daarbij ook inderdaad te denken heeft aan eenen ijstijd bewijzen niet alleen de boven medegedeelde feiten, doch ook het zeer algemeen voorkomen, in de bedoelde zone van grof zand en grind, van groote keien, midden in minder grof materiaal, welke keien in sommige gevallen van Scandinavische herkomst zijn. Zoo werd bij de genoemde diepboring der Haarlemsche waterleiding op 36 M. ÷ A.P. diepte een zeer groote kei van kalkhoudende zandsteen aangetroffen, waarvan een 11 c.M. lang fragment is bewaard gebleven, en bij eene andere, nabij den watertoren aldaar gelegen diepboring, op 33.5 ÷ A.P. een vuursteen van 12 en een kwartsiet van 7 cM. grootste afmeting. Te Hillegom, waar het grind over het geheel tamelijk grof is, zag ik de fragmenten van een bij 32 M. ÷ A.P. aangetroffen kei van roodbruine zandsteen, die zeker meer dan een vuist groot moet geweest zijn, en van Heemstede een te midden van fijn grind met veel schelpen, bij 25.5 ÷ A.P. omhoog gebrachten paarschen kwartsietkei van 9 c.M. grootste afmeting, terwijl de heer D. E. L. VAN DEN AREND mij van eene $1^1/_2$ K.M. ten N.O. van Hoofddorp, in den Haarlemmermeerpolder uitgevoerde boring een aantal van bij 31 M. ÷ A.P. tusschen grof zand en fijn grind opgehaalde keien vertoonde, waaronder een grijze kwartsiet van 10 c.M. afmeting. Bij boringen, uitgevoerd ten behoeve der Leidsche waterleiding, in het duin te Katwijk, waar gelijk te Hillegom het grind grover van korrel is dan het meestal elders gevonden wordt, werden op over-

[1]) Bulletin de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d' Hydrologie. Tome 3, (1889), Mémoires, p. 449.

[2]) Ibid. Tome 4, (1899), Procès-Verbaux, p. 321.

eenkomstige diepte herhaaldelijk keien van de grootte eener walnoot tot die van een kippenei aangetroffen. De heer J. LANKELMA te Purmerend deelde mij mede, bij de vele boringen welke hij jaarlijks verricht, zeer algemeen in Noord-Holland, op ongeveer 30 M. ÷ A.P., keien aangetroffen te hebben, somtijds in zoo groot aantal en van zoo aanzienlijke afmetingen, dat zij de boring niet weinig bemoeilijkten. Zelfs moest in den Oostschermerpolder (Polder K.), aan den Blokker weg, op 1 K.M. ten zuiden van de kerk, wegens het stuiten der boor op een onmiddellijk onder de „schelpenlaag", 30 M. diep, gelegen ondoordringbare keienbank, het werk worden opgegeven. Te Enkhuizen vond de heer LANKELMA, op gelijke diepte, hem welbekende geslepen en gekraste Scandinavische gesteenten (naar zijne meening granieten). Van eene te Alkmaar uitgevoerde boring gaf mij de heer STOEL een bijna vuistgroot fragment van een gladden doch kantigen uit felsietporfier bestaanden kei, die van 46 M. ÷ A.P. diepte was opgehaald [1]).

Deze voorbeelden mogen volstaan om het zeer verbreide voorkomen in Noord- en Zuid-Holland van teekenen van een versterkt transporteerend vermogen der wateren niet alleen, maar ook van een andere wijze van transport, namèlijk door ijs, in den lateren tijd van het Diluvium aan te toonen.

De thans bekende feiten laten geen twijfel meer over aan het werkelijk bestaan van een *jonger „Grinddiluvium"*, met keienleem hier en daar, minder machtig wel is waar dan het oudere „grinddiluvium", want zij overtreft zelden belangrijk een tiental meters, doch met evenveel recht als eene vorming, ontstaan tengevolge van een uitbreiding van het Scandinavisch landijs, te beschouwen als die reeds lang bekende oudere en machtiger vorming.

Aan deze mededeeling zij het mij, ten slotte, vergund toe te voegen de vermelding van eene reeds een jaar geleden in het keienleem van het Oude Mirdummer Klif gedane waarneming. Onder vele andere fraai gekraste glaciale keien mocht ik daar namelijk ook een viertal verzamelen, waarvan drie uit Beyrichiënkalk bestaan, die even typisch gefacetteerd zijn als die welke uit het glaciale Perm van den *Salt Range* beschreven zijn, waaruit dus blijkt dat men voor dien palaeozoïschen ijstijd geen omstandigheden, waaronder de keien geschuurd zijn geworden, geheel afwijkend van die van den diluvialen ijstijd, behoeft aan te nemen.

---

[1]) Naar het oosten beginnen de keien op veel geringer diepte voor te komen, aldus bij boringen op het terrein der drinkwatervoorziening in de militaire stelling van Amsterdam nabij Sloten; onder meer andere keien zag ik van daar een van bij de Ringvaart van den Haarlemmermeerpolder bij 16.5 M. ÷ A. P. omhoog gebracht fragment van groenachtig grijze zandsteen, dat 14 cM. grootste afmeting bezit. Iets dergelijks is ook van Aalsmeer bekend.

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN, biedt eene mededeeling aan, ook namens den Heer J. GEEST, phil. doct^s., getiteld: *„Dubbele breking in een magnetisch veld nabij de componenten van een quadruplet".*

Bij eene vorige gelegenheid werden aan de Akademie de uitkomsten meegedeeld van een onderzoek over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in natriumdamp in de onmiddellijke nabijheid van de absorptielijnen. [1])

Het bleek daarbij dat in zeer verdunde dampen die draaiing positief is buiten de componenten van het doublet, dat uit de oorspronkelijke spectraal lijn door de magnetische krachten ontstaat, maar dat ze negatief en zeer groot wordt tusschen de componenten; bij deze proeven doorliep het licht natuurlijk den damp in de richting der krachtlijnen.

Ook wanneer men licht in een richting loodrecht op de krachtlijnen door natriumdamp heen zendt belooft het onderzoek van de onmiddellijke nabijheid der componenten, waarin de spectraallijn door de magnetische krachten is gesplitst, uitkomsten die voor de theorie belangrijk zijn.

VOIGT heeft uit zijne theorie der magneto-optische verschijnselen het bestaan afgeleid van eene dubbele breking, die in isotrope stroffen moet ontstaan, zoodra ze in een magnetisch veld worden geplaatst, maar die intusschen alleen waarneembaar zal worden in de nabijheid van een absorptielijn. [2]) Deze uitkomst werd door proeven met Na-damp bevestigd. VOIGT heeft met WIECHERT waargenomen dat lineair gepolariseerd licht waarvan de periode dicht bij die der lijnen D_1 en D_2 komt niet meer rechtlijnig, maar elliptisch gepolariseerd is wanneer het de vlam doorloopen heeft en dat er dus een phaseverschil ontstaan is tusschen de componenten die evenwijdig aan en loodrecht op het veld trillen.

Deze elliptische polarisatie werd door de genoemde natuurkundigen met behulp van een compensator van BABINET aangetoond, terwijl zij verder een vlam met *veel* natriumdamp en een klein tralie van ROWLAND voor het onderzoek bezigden.

Het doel van ons onderzoek der magnetische dubbele breking was om de verschijnselen na te gaan die zich voordoen wanneer men, beginnende met uiterst geringe dampdichtheden, langzamerhand tot

---

[1]) ZEEMAN. Verslagen Afd. Natuurk. p. 6. Mei, 1902, zie verder HALLO. Dissertatie. Amsterdam, 1902.

[2]) VOIGT. Göttinger Nachrichten. Heft 4. 1898 en WIEDEMANN's Annalen. Bd. 67. p. 359, 1899.

[illegible]

[illegible] D [illegible]

[illegible]

[illegible] 45° [illegible] BABINET [illegible] van het [illegible] ziet [illegible] heen de [illegible] horizontale [illegible] gewekt is [illegible] Meestal [illegible] van het [illegible] tusschen [illegible] Ten einde den voor dit deel van het [illegible] gewenschten graad van scherpte der interferentiebanden te verkrijgen, werden verschillende compensatoren onderzocht. Het [illegible] dat voldoende resultaten werden verkregen met een compensator van BABINET, waarvan de hoeken der prisma's ca. 50 bedroegen, en die voor ons door de firma STEEG & REUTER vervaardigd werd.

Het licht doorliep de gebezigde gaszuurstofvlam over eene lengte van nagenoeg 1½ cm. Wanneer het veld omstreeks 23000 C. G. S. eenheden bedroeg en de vlam zeer weinig natrium bevatte werd het waargenomen beeld zeer gelijkend op de hiernaast gegeven fig. 1. Deze is samengesteld met behulp van negatieven en van oculair waarnemingen. Het geheele verschijnsel is natuurlijk uiterst fijn daar het zich slechts uitstrekt over het gebied van de door de magnetische krachten verbreede D_1 lijn en bovendien zeer afhankelijk van de hoeveelheid natrium. Het gelukte nog niet negatieven te verkrijgen waarop *gelijktijdig* de zoo verschillend lichtsterke deelen tot hun recht waren gekomen.

Fig. 1.

[1]) Zie de op de vorige blz. sub 1) genoemde meded. en Arch. Néerl. (2) 5. 237. 1900.

Reeds geruimen tijd geleden had Prof. VOIGT de vriendelijkheid aan een van ons de uitkomst mede te deelen, die zijne theorie in het geval van een quadruplet doet vermoeden.

Men komt tot deze uitkomst betrekkelijk eenvoudig (wij konden er ons zelf van overtuigen) wanneer men eene voor de berekening gemakkelijke benadering toepast, waarvan het echter wegens het optreden van niet in getallen bekende constanten niet a priori zeker is of ze geoorloofd is. Het met dit voorbehoud door de theorie te verwachten verloop is in fig. 2 voorgesteld. De gestippelde verticale lijnen zijn de 4 componenten van het quadruplet.

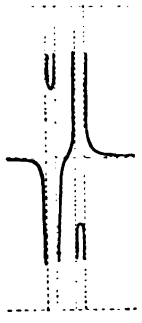


Fig. 2.

Bij vergelijking van fig. 1 en fig. 2 moet men in het oog houden dat in fig. 2 geteekend is het verloop der banden, die uit één horizontalen interferentieband ontstaan. In fig. 1 komen in het midden van het veld natuurlijk ook deelen voor, die afkomstig zijn van banden, die boven en beneden den middelsten liggen. De verticale middellijn der fig. 1 beantwoordt aan de bijna altijd zichtbare absorptielijn afkomstig van het booglicht en heeft dus met het verschijnsel dat ons bezighoudt niets te maken.

Van groot belang is nu ongetwijfeld de overeenstemming in het gebied tusschen de 2 middelste componenten van het quadruplet. Het geheele verloop der daarin voorkomende dubbel gekromde lijn kan zeker als eene bevestiging der theorie worden opgevat. In hoeverre of de tusschen de buitenste componenten bij het midden van fig. 1 voorkomende donkere gedeelten beantwoorden aan de U-vormige deelen van fig. 2 is nog wel niet te beslissen.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„De smeltlijnen van legeeringen."* (3e mededeeling).

I. In twee voorgaande mededeelingen (Versl. der Verg. Dec. 1902 en Jan. 1903) toonde ik aan, dat de uitdrukking (zie het tweede stuk)

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{ax^2}{(1+rx)^2}}{1 - \theta \log(1-x)} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

welke uit de algemeene uitdrukkingen voor de moleculaire thermodynamische potentialen van een der beide komponenten in vasten toestand en in de vloeibare legeering kan worden afgeleid — de

[illegible]

[illegible]

$$T = \frac{[illegible]}{[illegible]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

[illegible] 1 — [illegible] [illegible] te [illegible] [illegible] Disser- [illegible] de [illegible] zonder [illegible] 1 — [illegible] [illegible] geeft, [illegible] toe.

II. [illegible] worden er vele smeltlijnen gevonden, die het type van die [illegible] vertoonen, en het is daarom niet van belang ontbloot te onderzoeken of ook deze zich door de formule 1 laten weergeven. Daarbij zij opgemerkt, dat deze formule alleen geldig is, wanneer de *vaste* phase [illegible] vormt. Het niet-sluiten der formule 1 zou dus een aanwijzing kunnen geven voor het bestaan van mengkristallen in de vaste phase, al is het natuurlijk niet buitengesloten, dat ook andere oorzaken, als b.v. zich dissocieerende meervoudige moleculen, in het spel kunnen zijn.

Heycock en Neville hebben o.a. in 1897 een groote menigte legeeringen onderzocht[2]. Daarbij vertoont vooral *zilver-lood* bijzonder gaaf het type tin-kwik (zie de teekening op bldz. 59 hunner verhandeling). Ik heb daarom de moeite genomen de daarop betrekking hebbende gegevens (verg. de tabellen op bldz. 37 en 39) aan een berekening te onderwerpen.

Het aanvankelijk verloop is wederom — tot ongeveer 20 atoom % lood — bijna recht en levert voor θ de waarde 0,805. Beproeft

[1]) Zie o.a. „Rapport etc." (Paris, Gauthiers-Villars): La constitution des alliages métalliques par S. W. Roberts-Austen et A. Stansfield, bldz. 24 (1900).

[2]) Het laten staan der functie $log\,(1-x)$ werd trouwens ook reeds vroeger door mij bij verschillende gelegenheden [zie o.a. Zeitschr. für Phys. Ch. 15, bldz. 457 e.v. (1894)] bepleit.

[3]) Complete Freezing-Point Curves of Binary Alloys, containing Silver or Copper together with another metal (Phil. Trans. of the R. S. of Londen, Series A, Vol. 189 (1897), bldz. 25—69.

ZILVER-LOOD. [1])

r	x^2	Noemer $1-\theta \log(1-x)$	αx^2	$(1+rx)^2$	Teller $1+\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$	$T-273^{\circ}.2$ berekend	id. gevonden	Δ
0	0	1.0000	0	1 0000	1.0000	959.1	959.1	0
0.0052	0.0000^{3}	1.0042	0.0000^{1}	0.9966	1.0000^{1}	954 0	954.3	— 0 3
0.0103	$0.00^{1}1^{1}$	1.0083	0.0000^{1}	0.9934	1.0000^{4}	948.9	949.0	— 0.1
0.0154	0.0002^{1}	1.0125	0.0000^{8}	0.9900	1.0000^{9}	944.0	944.0	0
0.0254	0.0006^{5}	1.0207	0.0002^{3}	0 9835	1.0002	934.5	934.4	+ 0.1
0.0361	0.0013^{9}	1.0296	0.0004^{6}	0.9767	1.0005	924.3	924.4	— 0.1
0.0504	0.0025^{4}	1.0416	0.0009^{0}	0.9675	1.0009	910.9	910.4	+ 0.5
0.0733	0.0053^{7}	1.0613	0.0019^{1}	0.9530	1.0020	890.3	886.6	+ 3.7
0.1057	0.0111^{7}	1.0900	0.0039^{7}	0 9324	1.0043	862 1	853.4	+ 8.7
0.1360	0.0185^{0}	1.1177	0.0065^{7}	0.9136	1.0072	837.2	820.0	+17.2
0.1732	0.0300^{0}	1.1531	0.0106^{5}	0.8906	1.0120	808.4	782.7	+25.7
0.2156	0.0464^{8}	1.19.5	$0 0165^{0}$	0.8647	1.0191	777.2	741.6	+35.6
0 2537	0.0643^{6}	1.2356	$0 0228^{5}$	0.8418	1.0271	751.1	710.0	+41.1
0.2949	$0 0869^{7}$	1.2813	0.0308^{8}	0.8176	1.0378	725.0	684.1	+40 9
0.3432	0.1178	1.3385	0.0418^{3}	0.7894	1.0530	696 3	659.5	+36 8
0.4038	0.1631	1 4164	0.0579^{1}	0.7548	1.0767	663.4	635 4	+28.0
0.4542	0.2063	1 4876	0.0732^{4}	0.7266	1.1007	638.5	619 3	+19.2
0.4966	0.2466	1.5527	0.0875^{4}	0 7032	1.1244	619.1	606 2	+12.9
0.5330	0.2841	1.6131	0.10.9	0.6836	1.1476	603.4	596.1	+ 7.3
0.5851	0.3423	1.7083	0.1215	0.6558	1.1853	581.9	580.8	+ 1.1
*0.6312	0.3984	1.8032	0.1414	0.6319	1.2238	563.1	563.0	+ 0.1*
0.6790	0.4610	1 9149	0.1637	0.6073	1.2696	543.9	548.3	— 4 4
0.7042	0.4959	1 9808	0 1761	0.5946	1.2962	533.2	536.9	— 3.7
0.7353	0.5407	2.0702	0 1920	0.5791	1.3316	519.5	523.6	— 4.1
0.7692	0.5917	2.1816	0.2101	0.5625	1 3735	503.0	505.5	— 2.5
*0.8064	0.6503	2.3221	0.2309	0.5445	1.4241	482.5	481.6	+ 0.9*
0.8333	0.6944	2.4425	0.2465	0.5318	1.4635	465.1	460.6	+ 4.5
*0.9615	0.9245	3.6226	0.3282	0.4727	1.6943	303.2	303.3	— 0.1*

[1]) De door een * aangeduide waarden van x zijn die, welke ter berekening der konstanten α en r hebben gediend.

men nu met deze waarde de waarden van a en r te berekenen uit waarnemingen bij lagere temperaturen, dan vindt men niet zooals bij tin-kwik konstante waarden, maar sterk afwijkende waarden naarmate deze konstanten bij middelbare temperaturen dan wel bij lage temperaturen berekend worden. Neemt men de gegevens bij $x=0{,}63$ en $x=0{,}80$, of $x=0{,}63$ en $x=0{,}96$ (het eutektische punt) tot grondslag der berekening, dan vindt men in beide gevallen:

$$a = 0{,}355 \quad ; \quad r = -0{,}325.$$

De voorgaande tabel (p. 27) doet zien, hoe slecht — vooral bij de middelbare temperaturen — de overeenstemming is.

Tusschen $x = 0{,}10$ en $x = 0{,}53$ is de overeenstemming inderdaad slecht, terwijl die bij de lagere temperaturen slechts matig is. Opvallend is dadelijk de te groote waarde, die wij voor a vonden, nl. 0,355, terwijl bij tin-kwik a slechts $= 0{,}0453$ was. Gaan wij verder na of de waarde van θ, uit het aanvankelijke (rechte) verloop der smeltlijn bepaald, nl. $\theta = 0{,}805$, in overeenstemming is met de waarde der smeltwarmte van zuiver zilver.

Daar

$$\theta = \frac{RT_0}{q_0},$$

en door PERSON werd gevonden $q_0 = 107{,}94 \times 21{,}07 = 2274$ Gr. kal., zoo zou θ moeten zijn:

$$\theta = \frac{2 \times 1232}{2274} = 1{,}084,$$

terwijl door ons de belangrijk *kleinere* waarde 0,805 werd gevonden. Dit wijst reeds dadelijk bij den aanvang der smeltlijn op het bestaan van mengkristallen, tenzij men aanneemt, òf dat de waarde van PERSON ongeveer 1,35 maal te klein is, òf dat de associatietoestand van het lood in het zilver $= 1{,}35$ is.

III. Gaan wij in de tweede plaats de smeltlijn *zilver-tin* na. Hier valt uit de teekening van HEYCOCK en NEVILLE reeds dadelijk op, dat complicaties, mengkristallen b.v., in het spel moeten zijn. Want hoewel de smeltlijn van af ongeveer 30 at. % tin het normale typische verloop vertoont, is het beginstuk in plaats van bijna recht sterk concaaf naar de zilverzijde gekromd, zoodat er *twee* buigpunten optreden, wat met den gang der formule (1) of (2) ten eenenmale in strijd is.

De grootheid θ kan dus ook onmogelijk uit het aanvangsverloop bepaald worden. Berekent men nu θ, a en r uit drie waarnemingen, b.v. bij $x = 0{,}43$, $x = 0{,}61$ en $x = 0{,}86$, dan vindt men met

$$T_0 = 961{,}5\ ^{1}) + 273{,}2 = 1234{,}7$$

(zie de tabel bij HEYCOCK en NEVILLE op bldz. 40 en 41):

$$\theta = 1{,}491 \quad ; \quad \alpha = 0{,}718 \quad ; \quad r = -\ 0{,}277.$$

Men ziet, dat de voor θ berekende waarde aanmerkelijk hooger is dan de normale 1,08, terwijl tevens α wederom buitensporig hoog uitvalt. Teneinde de *mate* van afwijking van het theoretisch beloop te overzien, zij hieronder de berekening der formule (1) met deze waarden van θ, α en r doorgevoerd. (zie tabel p. 30).

Deze slechte overeenstemming verbetert niet aanmerkelijk, wanneer men θ, α en r bepaalt bij andere waarden van x, b.v. bij x=0,30, x=0,61 en x=0,93. Men vindt dan:

$$\theta = 1{,}326 \quad ; \quad \alpha = 0{,}474 \quad ; \quad r = -\ 0{,}38,$$

zoodat θ wat dichter bij 1,08 gekomen is, en ook α niet meer zoo hoog uitvalt. Maar terwijl alsdan de overeenstemming beneden x=0,30 niet merkbaar verbetert ($\Delta = -70{,}3$ bij x=0,13 wordt nu $\Delta = -55{,}7$), wordt de overeenstemming bij waarden van x, die grooter dan 0,30 zijn, over het algemeen weer slechter. Zoo vindt men b.v. bij x=0,47 $\Delta = +8{,}5$, waar men in de bovenstaande tabel $\Delta = +2{,}6$ vond. Enz.

IV. Volledigheidshalve zij nog gewezen op de beide zeer korte smeltlijnen van lood-zilver en tin-zilver. Uit de gegevens der beide eutektische punten kunnen wij gemakkelijk de grootheden θ berekenen. Immers, daar deze lijntjes als recht kunnen worden beschouwd, volgt θ onmiddellijk uit

$$\theta = \frac{T_0 - T}{Tx}.$$

Nu is bij *lood-zilver*:

$T_0 = 327{,}6 + 273{,}2 = 600{,}8$; $T = 303{,}3 + 273{,}2 = 576{,}5$; $x = 0{,}0385 \pm$,

zoodat

$$\theta = \frac{24{,}3}{576{,}5 \times 0{,}0385} = 1{,}095,$$

en derhalve

$$q_0 = \frac{RT_0}{\theta} = \frac{2 \times 600{,}8}{1{,}095} = 1097 \text{ Gr. kal.}$$

PERSON vond $q_0 = 5{,}369 \times 206{,}9 = 1111$ Gr. kal., zoodat de overeenstemming bijna volmaakt is. Daaruit volgt dus, dat *zilver* in *lood*

---

[1]) De opgegeven waarde 959°.2 is tot 961°.5 verhoogd op grond van latere nauwkeurige waarnemingen van HOLBORN en DAY (gecit. in Z. f. Ph. Ch. **35**, 490—491), waarbij gevonden werd, dat *zuiver* zilver, buiten toetreding van lucht behandeld, zoodat geen zuurstofopname kan plaats vinden, een hooger smeltpunt vertoonde (961°.5) dan het zuurstofhoudende (955°).

ZILVER-TIN.

x	x^2	Noemer $1-\theta \log(1-x)$	αx^2	$(1+rx)^2$	Teller $1+\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$	$T-273°.2$ berekend	id. gevonden	Δ
0	0	1.0000	0	1.0000	1.0000	961.5	959.2	+ 2.3
0.00459	0.0000^{2}	1.0068	0.0000^{2}	0.9975	1.0000^{2}	953 2	956.1	— 2.9
0.01299	0.0001^{7}	1.0195	0.0001^{2}	0.9928	1.0001	938.0	950.0	—12.0
0.03058	0.0009^{4}	1.0463	0.0006^{7}	0.9831	1 0007	907 9	936.3	—28.4
0.04842	$0 0023^{4}$	1.0739	0.0016^{8}	0.9734	1.0017	878.4	921.8	—43.4
0 08114	0.0065^{8}	1.1260	0.0047^{3}	0.9555	1.0049	828.7	891.0	- 62.3
0.1323	0.0175^{1}	1.2114	0.0125^{9}	0.9279	1.0136	759.9	830.2	—70.3
0.1813	0.0328^{7}	1 2978	0.0236^{0}	0.9021	1.0262	703.2	755.9	—52.7
0 2253	0.0507^{6}	1.3801	0.0364^{5}	0.8791	1.0415	658 5	691.7	—33.2
0.2633	0.0693^{3}	1 4549	0.0497^{8}	0 8595	1.0579	624.6	648.2	—23.6
0.3095	0.0957^{9}	1.5514	0.0687^{8}	0.8359	1.0823	588.1	603 1	—15.0
0.3516	0.1236	1.6450	0.0887^{4}	0.8147	1.1089	559.0	567.5	— 8.5
0.3917	0.1534	1.7400	0 1101	0.7948	1.1385	534.8	538.7	— 3.9
*0.4371	0.1911	1.8555	0.1372	0.7725	1.1776	510.4	510.2	+ 0.2*
0.4764	0.2270	1.9633	0 1630	0.7534	1.2164	49 .8	489.2	+ 2.6
0 5107	0.2608	2.0641	0.1873	0.7370	1.2541	476.9	474.0	+ 2.9
0.5426	0.2944	2.1643	0 2114	0.7220	1.2928	464.3	463.6	+ 0.7
0.5731	0.3284	2.2672	0 2358	0.7076	1.3332	452.8	453.3	— 0.5
*0.6148	0 3780	2.4203	0.2714	0 6884	1.3943	438.2	437.9	+ 0.3*
0.6510	0.4237	2.5670	0.3042	0.6719	1.4527	425 6	424.9	+ 0.7
0.6812	0.4640	2 7019	0.3332	0.6582	1.5062	415.1	413.0	+ 2.1
0.7173	0.5145	2.8808	0.3694	0.6421	1.5753	402.0	399.2	+ 2.8
0.7547	0.5696	3.0921	0.4090	0.6255	1.6539	387.2	381.4	+ 5.8
0.7687	0.5909	3.1796	0.4243	0.6195	1.6849	381.0	380.8	+ 0.2
0.8192	0.6711	3.5463	0.4819	0 5977	1.8063	355.7	355.2	+ 0.5
*0.8692	0.7555	4.0283	0.5425	0 5764	1.9412	321 8	322 6	— 0.8*
0.9006	0.8111	4.4369	0.5824	0.5633	2 0339	292 8	296.9	— 4.1
0.9344	0.8731	5.0557	0.6269	0.5494	2.1411	229.9	259.5	—29.6
0.9615	0.9245	5.8490	0.6638	0.5383	2.2332	198.2	221.7	—23.5

opgelost, tenminste bij geringe concentratie, als *atoom* aanwezig is.

Wat het smeltlijntje *tin-zilver* betreft, aldaar is:

$T_0 = 232{,}1 + 273{,}2 = 505{,}3$; $T = 221{,}7 + 273{,}2 = 494{,}9$; $x = 0{,}0385 \pm$.

Men vindt derhalve:

$$\theta = \frac{10{,}4}{494.9 \times 0{,}0385} = 0{,}546,$$

zoodat gevonden wordt:

$$q_0 = \frac{2 \times 505{,}3}{0{,}546} = 1851 \text{ Gr. kal.},$$

terwijl PERSON voor de smeltwarmte van tin vond $14{,}252 \times 118{,}5 = 1689$ Gr. kal. Het verschil is zoo gering, dat ook hier mag aangenomen worden, dat het *zilver* als *atoom* ook in het *tin* aanwezig is. Daarbij komt, dat HEYCOCK en NEVILLE voor x opgeven: „iets kleiner dan 0,0385", zoodat θ iets grooter zou worden en q_0 een weinig kleiner, en alzoo meer tot 1690 nadert.

Ik maak er nog even opmerkzaam op, dat de goede overeenstemming der door PERSON gevonden waarde voor *tin* het besluit wettigt dat deze inderdaad vrij nauwkeurig is, zoodat voor den moleculairtoestand van het in tin opgeloste *kwik* (zie mijne voorgaande mededeelingen) inderdaad een associatie tot een bedrag van circa 1,5 wordt gevonden. Immers daar bleek — bij afwezigheid van kwik in het afgescheiden vaste tin — θ zoodanig te zijn, dat $q_0 = 2550$ werd berekend. Om deze waarde dus 1½ maal lager te krijgen, moet θ worden vergroot, d.w.z. x verkleind, en dit geschiedt alleen door associatie aan te nemen tot een zelfde bedrag.

V. Komen wij thans nog terug op de vraag naar het *buigpunt* in de smeltlijn. Uit

$$T = T_0 \frac{1 + \dfrac{ax^2}{(1+rx)^2}}{1 - \theta \log (1-x)}$$

volgt:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_0}{N^2} \frac{\theta}{1-x} \left(1 + \frac{ax^2}{(1+rx)^2}\right) + \frac{T_0}{N} \cdot \frac{2ax}{(1+rx)^2},$$

derhalve

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{T_0}{N^2} \frac{\theta}{(1-x)^2} \left(\frac{2\theta}{N} - 1\right) \left(1 + \frac{ax^2}{(1+rx)^2}\right) -$$

$$- 2\frac{T_0}{N^2} \frac{\theta}{1-x} \frac{2ax}{(1+rx)^3} + \frac{T_0}{N} \frac{2a(1-2rx)}{(1+rx)^4},$$

of

$$\frac{d^2T}{dx^2}=\frac{T_0}{N^2}\left[\frac{\theta}{(1-x)^2}\left\{\left(\frac{2\theta}{N}-1\right)\left(1+\frac{ax^2}{1+rx)^2}\right)-\frac{4ax(1-x)}{(1+rx)^3}\right\}+\right.$$
$$\left.+\frac{2aN(1-2rx)}{(1+rx)^4}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wanneer $a=0$ is, gaat deze uitdrukking over in

$$\frac{d^2T}{dx^2}=\frac{T_0}{N^2}\frac{\theta}{(1-x)^2}\left(\frac{2\theta}{N}-1\right),$$

zooals ook vroeger gevonden is (zie bldz. 481 mijner eerste mededeeling). Terwijl bij $a=0$ een buigpunt nog juist bij $x=0$ ($N=1$) bepaald werd door de eenvoudige vergelijking $2\,\theta=1$, dus $\theta={}^1/_2$, wordt thans deze voorwaarde iets ingewikkelder. Stellen wij nl. het tweede lid van (3)$=0$, en verder $x=0$, $N=1$, zoo vindt men:

$$\theta\,(2\,\theta-1)+2\,a=0,$$

of

$$\theta^2-\tfrac{1}{2}\,\theta+a=0.$$

Wij hebben dus, dat zoodra

$$\underline{\theta^2-\tfrac{1}{2}\,\theta+a>0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wordt, er een buigpunt voorbij $x=0$ optreedt. In het voorbeeld *tinkwik* (zie de 2e mededeeling) was $\theta=0{,}396$, $a=0{,}0453$, zoodat daar —

$$0{,}1568-0{,}1980+0{,}0453=0{,}0041$$

grooter dan 0 zijnde — een buigpunt tusschen $x=0$ en $x=1$ te verwachten is. Inderdaad werd een buigpunt bij $x=0{,}75$ gevonden.

De vergelijking (4) kan ook zonder de kennis der vergelijking (3) als volgt gevonden worden. Ontwikkelen wij (1) naar de opklimmende machten van x, zoo geldt voor kleine waarden van x:

$$T=T_0\,(1-\theta x+(\theta^2-\tfrac{1}{2}\,\theta+a)\,x^2\ldots).$$

Is nu $\theta^2-\frac{1}{2}\,\theta+a<0$, zoo keert de smeltlijn bij $x=0$ de *holle* zijde naar den ordinaat $x=0$ toe, zoodat — aangezien de smeltlijn bij $x=1$ asymptotisch aan den ordinaat $x=1$ moet loopen — geen buigpunt meer kan optreden. Is daarentegen $\theta^2-\frac{1}{2}\,\theta+a>0$, zoo is de *bolle* zijde naar den ordinaat $x=0$ gekeerd en *moet* er dus noodwendig een buigpunt aanwezig zijn tusschen $x=0$ en $x=1$.

Daar θ hoogstens $+\infty$ kan worden, zoo zal de abscis van het buigpunt een bepaalde waarde niet kunnen overschrijden. Die waarde wordt gevonden door het tweede lid van (3)$=0$ te stellen, en $\theta=\infty$ [$N=-\theta\,log\,(1-x)$], waardoor men verkrijgt:

$$\frac{1}{(1-x)^2}\left\{\left(\frac{2}{-log\,(1-x)}-1\right)\left(1+\frac{ax^2}{(1+rx)^2}\right)-\frac{4\,a\,x\,(1-x)}{(1+rx)^3}\right\}+$$
$$+\frac{-2\,a\,log\,(1-x)\,(1-2\,r\,x)}{(1+rx)^4}=0.$$

Alleen wanneer $\alpha=0$ is, wordt dit eenvoudig:

$$\frac{2}{-\log(1-x)} - 1 = 0, \quad \text{of} \quad -\log(1-x) = 2,$$

waaruit $x=0{,}865$ wordt gevonden. Is echter α niet $=0$, dan maakt $-\log(1-x)=2$ de bovenstaande vergelijking tot

$$\frac{1}{(1-x)^2}\left\{-\frac{4\alpha x(1-x)}{(1+rx)^3}\right\} + \frac{4\alpha(1-2rx)}{(1+rx)^4} = 0,$$

of

$$1-2rx = \frac{\alpha}{1-x}(1+rx),$$

wat alleen waar is, wanneer

$$r = \frac{\frac{1}{x}-2}{2-x} = \frac{1{,}156-2}{2-0{,}865} = -0{,}744 \text{ is.}$$

Nu vonden wij toevalliger wijze bij tin-kwik juist $r=-0{,}74$, zoodat — ware daar $\theta=\infty$ geweest — het buigpunt bij $x=0{,}865$ zou zijn opgetreden.

Een buigpunt tusschen de waarde van x, waar bij $\theta=\infty$ een buigpunt zou gevonden worden, en $x=1$ kan alleen optreden bij *negatieve* waarden van θ (of q_0), wat wel nooit of slechts zeer zelden zal plaats vinden.

Het hoofdresultaat van het bovenstaande onderzoek is derhalve, dat de smeltlijn — mengkristallen buitengesloten — een *buigpunt* zal vertoonen, wanneer

$$\theta^2 - \tfrac{1}{2}\theta + \alpha > 0$$

is, of — daar $\theta = \frac{RT_0}{q_0}$ en $\alpha = \frac{\alpha_1}{q_0}$ — wanneer

$$\frac{R^2T_0^2}{q_0} - \tfrac{1}{2}RT_0 + \alpha_1 > 0,$$

d.w.z. als

$$q_0 < \frac{2RT_0}{1-\frac{2\alpha_1}{RT_0}}.$$

Daar R in Gr. kal. uitgedrukt $=2$ bedraagt, zoo luidt de voorwaarde ten slotte:

$$q_0 < \frac{4T_0}{1-\frac{\alpha_1}{T_0}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

waarin q_0 de smeltwarmte (in Gr. kal.) van het metaal is, dat

zich in vasten toestand afzet, T_0 de absolute smelttemperatuur en $\alpha_1 = \alpha q_0 = \frac{a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2}{b_1^2}$, eveneens in Gr. kal. Daar de grootheid $\frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2}$ in het algemeen de moleculaire mengingswarmte voorstelt, wanneer een oneindig kleine hoeveelheid van het zuivere gesmolten metaal met het vloeibare metaalmengsel zich vermengt, zoo zal $\alpha_1 x^2$ diezelfde warmte zijn bij $x = 0$.

Opgemerkt moet hierbij worden, dat zoowel in (4) als in (5) de *juiste* waarden van θ en q_0 moeten gebruikt worden. Zoo is b.v. bij tin-kwik θ=0,396 alleen dan juist, wanneer het kwik als atoom in het tin oplost. Is dit niet het geval — en in het genoemde voorbeeld is er alle reden te onderstellen, dat het kwik tot een bedrag 1,5 geassocieerd is — zoo moet θ naar verhouding *vergroot* worden. Immers θ werd berekend uit $\theta = \frac{\Delta T}{Tx}$. Gebruikt men de voorwaarde in den vorm (5), zoo heeft men voor q_0 de *experimenteel* gevonden smeltwarmte in de plaats te zetten.

Zoo zal in het voorbeeld tin-kwik θ niet $= 0{,}4$ maar in werkelijkheid 0,6 zijn, en dus $\theta^2 - \frac{1}{2}\theta + \alpha = 0{,}36 - 0{,}30 + 0{,}04 = 0{,}10$, wat nog duidelijker dan in de onderstelling $\theta = 0{,}4$ het bestaan van een buigpunt aanwijst.

Gebruiken wij de voorwaarde (5) zoo is, daar α_1=0,0453×1690=77 Gr. kal. is, zeker

$$1700 < \frac{4 \times 505}{1 - \frac{77}{505}}.$$

Is α_1, zooals gewoonlijk, *positief*, zoo zal de eenvoudige voorwaarde

$$\underline{q_0 < 4\, T_0,}$$

van zelf de voorwaarde (5) insluiten. En in dezen laatsten vorm zal men dus in bijna alle gevallen een scherpe aanwijzing bezitten of een buigpunt in de smeltlijn zal optreden of niet.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt namens Dr. A. Smits en L. K. Wolff een mededeeling aan getiteld: *„Over de omzettingssnelheid van kooloxyde II."*

In onze vorige verhandeling over hetzelfde onderwerp [1]) hebben we de uitkomsten medegedeeld, verkregen bij de temperaturen 256°, 310° en 340°, waaruit we concludeerden, dat bij genoemde temperaturen de omzetting van CO in CO_2 en C *monomoleculair* verliep.

[1]) Verslag Koninkl. Akad. v. Wetensch. 8 Jan. (1903) bladz. 493.

We wenschen nu mede te deelen, wat bij 445° gevonden werd.

De reden waarom ons deze mededeeling van belang schijnt is de volgende.

Drie maanden na onze vorige publicatie verscheen een verhandeling van SCHENCK en ZIMMERMANN [1]), waaruit bleek, dat ook zij de omzetting van CO in CO_2 en C hadden bestudeerd en tot het resultaat waren gekomen, dat de reactie bij de temperaturen 310° en 360° in overeenstemming met hetgeen wij reeds vonden *monomoleculair* verliep, doch dat bij 445° een *bimoleculair* verloop optrad.

Wij hebben daarentegen bij voortzetting van ons onderzoek gevonden, dat de reactie ook bij 445° *monomoleculair* verloopt en dat dus de waarnemingen van SCHENCK en ZIMMERMANN, wat de temperatuur 445° betreft, foutief moeten zijn.

Onderzoek.

1. Opdat de reactie niet te snel zou verloopen werd het reactievat nu slechts voor $^1/_3$ met den katalysator (puimsteen-nikkel-kool) [2]) gevuld.

De eerste proeven hadden ten doel de orde van de reactie te bepalen volgens de methode van VAN 'T HOFF.

Bij de eerste meting werd uitgegaan van een druk van 770.7 m.m. Hg. Na 5 minuten bedroeg de CO-spanning 430,5 m.m. Hg, waaruit volgt voor

$$\frac{dc_1}{dt} = 68{,}04$$

en voor den gemiddelden CO-druk.

$$c_1 = 600{,}6$$

Bij de tweede meting gingen we uit van den druk 442,2 m.m. Hg en bedroeg de CO-druk na 5 minuten 239,0 m.m. Hg.

Hier was dus $\frac{dc_2}{dt} = 40{,}64$ en $c_2 = 340{,}6$.

Berekenen we hieruit n volgens de formule van VAN 'T HOFF

---

[1]) Ber. 36. s. 1231.

[2]) De hoeveelheid *Fe* in puimsteem aanwezig bleek van geen invloed te zijn, daar in een reactievat met puimsteen en CO gevuld bij 445° geen druksverandering op'rad. Toch werd dezen keer, evenals bij SCHENCK, het ijzer uit het puimsteen verwijderd door reductie met H_2 en daarop volgende behandeling met HCl en uitkoken in een Soxhletapparaat.

Het $Ni(NO_3)_2$ bevatte oorspronkelijk veel ijzer doch werd daarvan geheel bevrijd door de oplossing eenigen tijd in aanraking te laten met $NiCO_3$.

$$n = \frac{log\left(\frac{dc_1}{dt} : \frac{dc_2}{dt}\right)}{log\ (c_1 : c_2)},$$

dan krijgen we

$$n = 0{,}91.\ ^{1})$$

2. Na dus overtuigd te zijn geworden, dat de reactie ook bij 445° *monomoleculair* verloopt, hebben we een reeks metingen verricht om daaruit de reactiekonstante te berekenen. Het resultaat was als volgt:

Tijd in minuten.	Druk in m.m. Hg.	$k = \frac{1}{t} log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$	$k' = \frac{1}{t} \frac{2(P_0 - P_t)}{P_0(2P_t - P_0)}$ [2])
0	769.5		
4	660.1	0.03437	0.000129
6	616 6	0.03666	0.000143
8	579.1	0.03707	0.000159
10	548.7	0.03704	0.000175
15	497.8	0.03546	0.0002 8
20	476.7	0 03108	0.000206
30	466.3	0.02246	0.000161

Met de meting werd hier begonnen $^1/_2$ minuut na het begin der vulling. De vulling duurde $^1/_4$ minuut.

In de derde kolom komen voor de waarden van k in de onderstelling dat de reactie *monomoleculair* is en in de vierde kolom bevinden zich de waarden van k' aannemende dat de reactie zooals SCHENCK en ZIMMERMANN meenen *bimoleculair* verloopt. We zien in overeenstemming met het hierboven gevondene, dat de getallen in de derde kolom veel meer op konstanten gelijken dan die in de vierde. Gedurende de eerste 15 minuten stemmen de waarden voor k (derde kolom) vrij goed met elkaar overeen; daarna echter heeft een langzame daling plaats. Dat de eerste konstante kleiner zou zijn dan de volgende was wel te verwachten, daar in de eerste 4 minuten nog een kleine uitzetting moest plaats vinden.

Ofschoon de instelling op het vaste punt niet met dezelfde nauw-

[1]) Ook bij grootere tijden (10—15 minuten) werd voor n rond 1 gevonden.

[2]) SCHENCK en ZIMMERMANN hebben zich vergist bij de berekening van de waarden voor k'.

keurigheid kon geschieden als vroeger, daar de reactiesnelheid nu veel grooter was, kon de zooeven genoemde daling van k niet geweten worden aan waarnemingsfouten. Zij wekte daarom het vermoeden op, dat de reactie wellicht bij 445° merkbaar reversibel zou blijken te zijn.

Weliswaar had BOUDOUARD [1]) gevonden, dat CO in contact met den door ons gebezigden katalysator bij 445° *totaal* werd omgezet in CO_2 en C, doch daar zijn methode niet zeer nauwkeurig was meenden we dit resultaat wel te mogen betwijfelen [2]).

Om ons zekerheid te verschaffen deden we de volgende proef: We vulden den toestel bij 445° met CO_2 en gingen nu na of er een druksvermeerdering optrad, hetgeen er op wijzen zou, dat de reactie $CO_2 + C = 2\,CO$ verliep.

De proef nam allen twijfel weg, daar niet alleen zeer duidelijk een druktoename kon worden geconstateerd, die na eenige uren een paar c.m. Hg bedroeg, doch ook na uitpompen van het gasmengsel een hoeveelheid CO kon worden aangetoond, overeenkomstig de waargenomen druksvermeerdering.

In tegenstelling met BOUDOUARD hebben wij dus gevonden, dat de reactie $2\,CO = CO_2 + C$ bij 445° *omkeerbaar* is.

Waarom nu gedurende de eerste 15 minuten tamelijk goed met elkaar overeenstemmende konstanten werden verkregen, niettegenstaande bij de berekening de omkeerbaarheid van de reactie niet in aanmerking werd genomen, ligt eenvoudig hieraan, dat de vergelijking

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A-x) - k_2 \frac{x}{2} \text{ [3])} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

slechts zeer weinig verschilt van

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A-x) \quad . \quad . \quad . \qquad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wanneer k_2 of x of beide zeer klein zijn. k_2 is bij 445° zeer klein en dit is de reden waarom in den eersten tijd, waarbij x nog niet groot is, voldaan werd aan de 2de vergelijking.

Door middel van de eerste vergelijking zouden we k_1 kunnen berekenen, wanneer ons de evenwichts-konstante $K = \frac{k_1}{k_2}$ bekend was.

Daar analyse ons minder nauwkeurig toescheen hebben wij getracht K te bepalen op de volgende wijze:

Het reactievat werd opnieuw met CO gevuld, terwijl de tijd werd

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [7] T. 24. Sept. p. 5—85 (1901).

[2]) SABATIER en SENDERENS vonden totale omzetting tusschen 230° en 400°. Bulletin de la Soc. Chim. t. 29 p. 294 (1903).

[3]) Hier is aangenomen, dat ook de reactie $CO_2 + C = 2\,CO$ monomoleculair verloopt.

genoteerd, die verliep tusschen de vulling en de eerste aflezing, om door extrapolatie den begin-druk te kunnen vinden. De verhitting op 445° werd nu zoolang voortgezet, totdat de druk na verloop van eenige uren niet meer veranderde.

Uit begin- en einddruk kon dan K worden berekend.

Om nu uit te maken of de einddruk met een werkelijken evenwichtstoestand correspondeerde, werd dezelfde proef herhaald uitgaande van CO_2. Was de eerste eindtoestand een werkelijk evenwicht geweest, dan moest ook nu dezelfde waarde voor K gevonden worden.

Tot nu toe vonden we, dat dit geenszins het geval was, doch we achten het onderzoek in deze richting nog lang niet afgeloopen. We deelen het alleen mede, om duidelijk te maken, waarom de waarden voor k in onze laatste tabel niet gecorrigeerd zijn.

3. Gaan we nu over tot een kritiek van de proeven van SCHENCK en ZIMMERMANN, dan dient allereerst te worden opgemerkt, dat zij hun NiO niet reduceerden met CO doch met H_2. Dat dit verkeerd is spreekt van zelf, daar zich bij de reactie koolstof afzet en het katalytisch Ni-oppervlak daardoor verandert. Gaat men, zooals wij deden, uit van Ni waarop van te voren reeds een laag kool is neergeslagen, dan is het duidelijk, dat het opnieuw neerslaan van kool tijdens de proef van veel geringeren invloed zal zijn.

In onze vorige verhandeling is trouwens reeds aangetoond, dat de activiteit van den katalysator door koolafzetting eerst vermindert, doch ten slotte practisch constant wordt.

Gaat men dus uit van Ni zonder koolstof, dan kan men verwachten, dat k tengevolge der C-afzetting voortdurend zal afnemen. De waarden van k door SCHENCK en ZIMMERMANN gevonden zijn dan ook alles behalve konstanten en vertoonen een afname bij toename van den tijd.

Om na te gaan wat de oorzaak van het door SCHENCK en ZIMMERMANN gevonden *bimoleculair* verloop bij 445° zou kunnen zijn, hebben ook wij de proef genomen met puimsteen-nikkel, waarbij NiO was gereduceerd met zeer zuivere waterstof[1]).

Ons allereerste werk was ook nu weer de bepaling van de orde der reactie.

1ste meting. Begindruk = 756,0 m.m. Hg
CO-druk na 3 min. = 528,6 " "

$$\frac{dc_1}{dt} = 75{,}8 \qquad c_1 = 642{,}3$$

[1]) Door electrolyse van een NaOH-oplossing verkregen bij gebruikmaking van Ni-electroden.

2de meting. Begindruk = 275,1 m.m. Hg
CO-druk na 2 min. = 210,9 " "

$$\frac{dc_2}{dt} = 32{,}1 \qquad c_2 = 243{,}0$$

hieruit volgt $n = 0{,}9$ [1]).

Nadat hier in tegenstelling met SCHENCK en ZIMMERMANN gevonden was, dat de reactie ook met dezen katalysator *monomoleculair* verliep, hebben we nog een reeks metingen verricht om k te berekenen. Gevonden werd het volgende:

Tijd in minuten.	Druk in m.m. Hg.	$k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$
0	762.1	
2	671.7	0.05880
4	606.3	0.05708
6	560.5	0.05451
8	528.8	0.05143
10	508.6	0.04753

De grootere waarden van k en het verloop zijn te wijten aan de afwezigheid van en koolstoflaagje bij het begin van de proef.

Vergelijken we deze tabel met de volgende van SCHENCK en ZIMMERMANN voor 445°.

Tijd in minuten.	Druk in m.m. Hg.	$k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$
0	759	
2	626	0.09369
4	548	0.08815
6	522	0.07090
10	510	0.04636

dan ziet men, dat hier het sterke verloop van k niet alleen verklaard kan worden door het gemis van een koolstoflaagje, doch dat ook nog een andere storing moet werkzaam geweest zijn.

[1]) Ook hier werd bij grootere tijden (5—10 minuten) voor n rond 1 gevonden.

Uit de beschrijving van SCHENCK en ZIMMERMANN volgt, dat het niet de geabsorbeerde waterstof[1]) zijn kan, want deze werd alleen voor de *eerste* serie proefnemingen in hun apparaat gebracht en de tweede vertoont een nog sterker verloop dan de eerste.

Welke dan die tweede storing geweest kan zijn, daarover kunnen we door gebrek aan kennis omtrent meerdere bijzonderheden van het onderzoek van SCHENCK en ZIMMERMANN geen verdere onderstellingen maken.

Wat nu hunne plausibele verklaring betreft van den overgang, die zij meenden gevonden te hebben van een *mono-* tot een *bimoleculair* verloop, daarover moeten we nog het een en ander mededeelen.

Na voor het monomoleculair verloop dezelfde onderstelling gemaakt te hebben als wij o.a. opperden nl.

$$\text{I} \quad CO = C + O$$
$$\text{II} \quad CO + O = CO_2$$

zeggen zij het volgende:

Der Dissociation des Kohlenoxydes in seine Elemente würde dann ein Oxyditionsvorgang folgen. Spielt sich der letztere, wie bei dem Sauerstoff im status nascens zu erwarten ist, mit sehr grosser Geschwindigkeit ab, welche die Dissociationsgeschwindigkeit übertrifft, so findet man eine monomolekulare Reaction. Steigt bei höherer Temperatur die Geschwindigheit des Dissociationsvorganges verhältnissmässig mehr an als die des Oxydationsprocesses, so fallen schliesslich die Vorgänge zeitlich zusammen, und wir erhalten den Eindruk einer bimolecularen „gekoppelten" Reaction.

Auf diese Weise lässt sich für die auffällige Erscheinung eine plausible Erklärung geben."

Wat hierbij over het hoofd is gezien is dit, dat voor het geval de reacties I + II op ons den indruk maken van een *monomoleculaire* reactie, de tweede onmeetbaar snel moet verloopen. Is dit nu bij lagere temperatuur het geval, dan zal dit zeer zeker bij hoogere nog zoo zijn, en al is nu de snelheid van de eerste reactie grooter geworden, steeds zal, zoolang zij met meetbare snelheid verloopt, zij en zij alleen worden waargenomen. Voor het geval beide tenslotte even groote reactiesnelheden bezaten, zouden zij dus beide onmeetbaar geworden zijn.

Wij zijn daarom geneigd te beweren, dat hetgeen men op deze wijze plausibel kan maken dit is, dat als de reactie bij lagere tem-

---

[1]) Wij vonden dat H_2 door fijn verdeeld Ni zéér sterk wordt geabsorbeerd en in 't luchtledig langzaam weer wordt afgegeven. Volgens SABATIER en SENDERENS [C.r. 134 p. 514—516 (1902)] werken CO en H_2 in contact met fijn verdeeld Ni boven 200° op elkaar in volgens de verg: $CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$.

peratuur *monomoleculair* verloopt het niet te verwachten is dat bij hoogere temperatuur de orde van de reactie zal toenemen.

Resumeerende zijn onze conclusies deze:

1. De omzetting van CO in CO_2 en C verloopt bij alle door ons gebezigde temperaturen 256°, 310°, 340° en 445° *monomoleculair*.

2. De reactie is integenstelling met de onderzoekingen van BOUDOUARD bij 445° omkeerbaar.

3. De evenwichtskonstante kon niet worden bepaald, daar we tot heden zijn gestuit op het verschijnsel, dat uitgaande van CO en $CO_2 + C$ niet dezelfde waarde voor K werd verkregen.

Amsterdam, Scheikundig Lab. der Universiteit, Mei 1903.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt namens den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON eene mededeeling aan: „*Eene nieuwe prikkelingswet*" (VI^de^ mededeeling).

De getallen die tot grondslag dienden voor het toetsen van de „prikkelingswet" zijn voor het grootste gedeelte ontleend aan de hefhoogten bij *isotonische* spiercontractie. Bij een dusdanige contractie verandert tijdens de duur der contractie de spanning van een spier niet merkbaar, en bij alle contractiën die behooren tot elke enkele serie bleef ook de spanning gelijk. Welke invloed heeft nu de grootte van de belasting op de grootte van de constanten?

Wij weten dat de hefhoogte verandert indien de spanning op eenige manier gewijzigd wordt. De hefhoogte wordt in de formule, die de prikkelingswet voorstelt:

$$E = A \left\{ 1 - E^{-B(R-c)} \right\}$$

aangegeven door de constante A. Daar de hefhoogte tevens de hoeveelheid uitwendige arbeid aangeeft kunnen wij voorloopig zeggen dat de A-constante zeker verandert, als wij de belasting wijzigen.

Omtrent de constante B is uit den aard der zaak niets bekend, terwijl ik evenmin mededeelingen heb kunnen vinden omtrent de constante C, die de drempelwaarde van den prikkel aangeeft. Het is dus de moeite waard na te gaan wat er met de constanten B en C geschiedt indien wij de belasting van den spier wijzigen.

Ik heb daarom een reeks van isotonische contractiën van kikvorschspieren opgeschreven bij klimmenden prikkel. Steeds werd een gastrocnemius-praeparaat gebruikt dat door middel van de zenuw geprikkeld werd. De proeven zijn genomen zoowel met uitgesneden spieren als met spieren, die op normale wijze met bloed doorstroomd werden: hierbij kwam geenerlei onderscheid voor den dag.

Als prikkel werd aangewend de ladingsstroom van een condensator van 0,001 mikrofarad. Dit geschiedde door neerdrukken van een op eboniet gemonteerden morse-sleutel welke den condensator in verbinding bracht met twee punten waartusschen een bekend electrisch spanningsverschil bestond: de ladingsstroom van den condensator vloeide daarbij door de zenuw van het praeparaat. Bij het loslaten van den sleutel ontlaadde zich de condensator. Het veranderlijke spanningsverschil werd verkregen door een rheochord met nauwkeurig gecalibreerde platina-iridiumdraad, waardoor een groote accumulator een constanten stroom zond. Door een veranderlijken voorschakelweerstand werd gezorgd, dat het P. V. aan de einden van den 1 M. langen draad nauwkeurig 1 Volt bedroeg. Deze spanning werd voortdurend gecontroleerd door een onlangs geijkte precisievoltmeter van SIEMENS en HALSKE. Elke millimeter van den draad representeerde dus 0,001 Volt. Door een nonius konden 0,1 millimeter gemakkelijk afgelezen worden. Elke millimeter stelde dus meteen voor een millioenste deel van een microcoulomb. De stroomstooten volgden elkander op met tusschenruimten van 15 seconden.

Na eenige moeite is het mij gelukt een tweetal compleete seriën te verkrijgen, waarvan ik er een geheel heb uitgerekend: ik laat deze hieronder volgen. Zij bestaat uit 5 afzonderlijke seriën van 8 tot 10 contractiën, bij een zelfden gastrocnemius genomen, doch in elke volgende serie was de belasting vermeerderd.

Serie. I. Belasting 10 Gr.

	$A = 19.15$	$B = 0.0204$	$C = 356.3$
R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ρ
375	6.073	6.1	+ 0.027
400	11.297	11.0	— 0.297
425	14.435	14.4	— 0.035
450	16.318	16.6	+ 0.282
475	17.450	17.2	— 0.250
500	18.129	18.0	— 0.129
525	18.537	18.5	— 0.037
550	18.782	19 0	+ 0.218
600	19.017	19.1	+ 0.083
650	19.102	19.2	+ 0.098

De gemiddelde fout van een enkele waarneming bedraagt dus:

$$\sqrt{\frac{\Sigma\rho^2}{n-3}} = 0{,}2102.$$

Serie II. Belasting 30 Gr.

$A = 18.21$ $B = 0.0213$ $C = 361.6$

R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ρ
375	4.521	4.4	— 0.121
400	10.173	10.2	+ 0.027
425	13.491	13.5	+ 0.009
450	15.439	15.4	— 0.039
500	17.255	17.2	— 0.055
[550	17.883	18.3	+ 0.417]
600	18.097	18.2	— 0.103
800	18.206	18.2	— 0.006

De gemiddelde fout bedraagt: 0,0876, indien de waarneming die tusschen haakjes geplaatst is, en niet gebruikt werd voor de berekening, verwaarloosd wordt.

Serie III. Belasting 60 Gr.

$A = 16.68$ $B = 0.0202$ $C = 377.0$

R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ρ
400	6.199	6.3	+ 0.101
425	10.359	10.3	— 0.059
450	12.863	13.0	+ 0.137
475	14.376	14.2	— 0.176
500	15.290	15.4	+ 0.110
550	16.174	16.3	+ 0.126
600	16.496	16.4	— 0.096
800	16.674	16.6	— 0.074

De gemiddelde fout bedraagt: 0.1457.

Serie IV. Belasting 100 Gr.

$A = 14.52$ $B = 0.0209$ $C = 391.0$

R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ρ
400	2.490	2.4	— 0.090
425	7.386	7.4	+ 0.014
450	10.055	10.3	+ 0.245
475	12.011	11.9	— 0.111
500	13.032	13.0	— 0.032
550	13.997	13.9	— 0.097
600	14 336	14.6	+ 0.264
800	14.492	14.5	+ 0.008

De gemiddelde fout bedraagt: 0.1793.

Serie V. Belasting 160 Gr.

	$A = 10.74$	$B = 0.0198$	$C = 394\ 4$
R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ρ
400	1.127	1.0	— 0.127
425	4.880	5.1	+ 0.220
450	7.168	7.0	— 0.168
475	8.563	8.7	+ 0.137
500	9.413	9.2	— 0.213
550	10.247	10.4	+ 0 153
600	10.557	10.6	+ 0.043
800	10.737	10.7	— 0.037

De gemiddelde fout bedraagt: 0.1916.

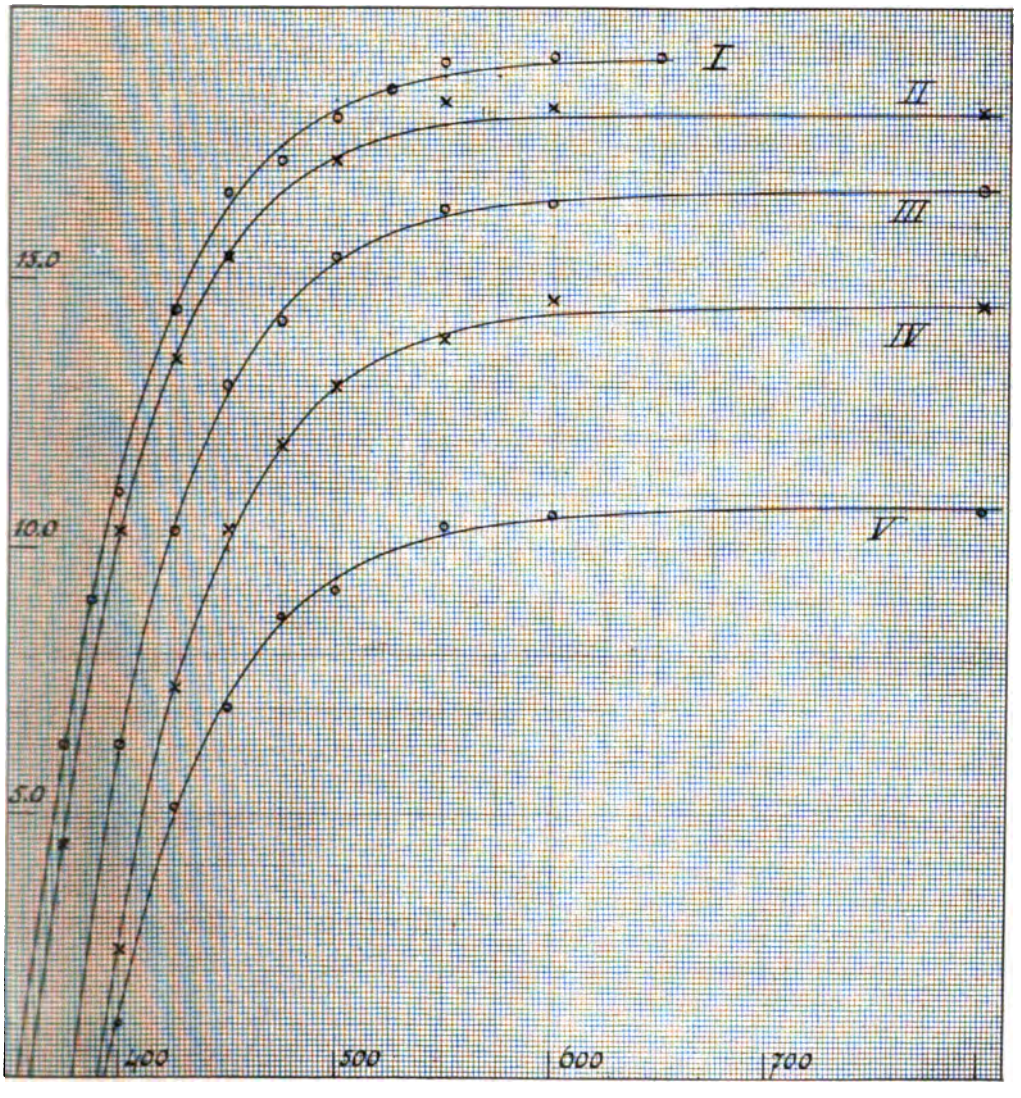
Uit bovenstaande seriën zien wij vooreerst, dat de grootte van de last geen verandering brengt in het algemeen verloop van de curve. Alleen de constanten zijn gewijzigd. Om beter te kunnen overzien op welke wijze deze veranderen dient de volgende tabel, waarin L de last, A, B, C de drie constanten uit onze formule voorstellen, terwijl in de 3e kolom onder ALV het bedrag van de maximale arbeidsverrichting in grammillimeters wordt gegeven vermenigvuldigd met de vergrooting V, door den schrijfhevel, welke ongeveer 5 maal bedroeg.

L	A	ALV	B	C
10	19.15	191.5	0.0204	356.3
30	18.21	546.3	0.0213	361.6
60	16.68	1000.8	0.0202	377.0
100	14.52	1452.	0.0209	391.0
160	10.74	1718.4	0.0198	394.4

Wij zien hieruit:

1°. Dat bij stijgende belasting de hefhoogte eerst langzaam en daarna sneller daalt: dat feit is algemeen bekend.

2°. Dat de arbeidsverrichting eerst snel, daarna langzaam toeneemt. Zooals bekend is zou bij nog grootere lasten de arbeidsverrichting vervolgens een maximum bereiken om ten slotte te dalen.


I
II
III
IV
V
15.0
10.0
5.0
400
500
600
700

3°. Dat de *coëfficiënt B*, praktisch gesproken, *constant blijft bij stijgende last.* De gemiddelde waarde bedraagt namelijk 0.02052, terwijl de grootste afwijking hiervan hoogstens 3.8°/₀ bedraagt, terwijl de waarschijnlijkste waarde is: 0.02052 ± 0.000395. De afwijkingen zijn verder onregelmatige zoowel naar boven als naar beneden, zoodat een ideale techniek vermoedelijk had gevoerd tot een volkomen gelijk blijven van de aangroeiingsconstante bij verschillende belastingen.

4°. Dat de constante *C*, dus de *minimale drempelwaarde stijgt bij vermeerdering der belasting.* Deze stijging heb ik nergens in de mij toegankelijke litteratuur vermeld gevonden. Toch is ze gemakkelijk te constateeren, ook zonder dat men een volledige serie schrijft, en ze werd dan ook met zekerheid vastgesteld binnen de hierboven aangegeven grenzen van het experiment.

Omtrent de hierboven medegedeelde serie dient nog vermeld te worden, dat ook nog een serie met 200 Gr. geschreven is die echter te sterke technische fouten vertoonde om gebruikt te kunnen worden voor een berekening der constanten.

Na de isotonische contractiën met verschillende belasting zijn door mij nog isometrische contractiën onderzocht. Ik meen mij te mogen beperken tot de mededeeling van een tweetal seriën. De eerste is afkomstig van de tweede gastrocnemius van denzelfden kikvorsch bij welken de eerste gastrocnemius de bovenstaande seriën had geleverd.

Serie VI. Isometrisch.

	$A = 10.8$	$B = 0.0231$	$C = 384.0$
R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ρ
400	3.163	3.2	+ 0.037
425	6.611	6 4	— 0.211
450	8.449	8.4	— 0.049
475	9.480	9.7	+ 0.220
500	10.059	9.9	— 0.159
550	10.567	10.7	+ 0.133
600	10.726	10.7	— 0.026
800	10.800	10.8	0.000

ρ gem. = 0.1675,

Serie VII. Isometrisch.

	$A = 12.22$	$B = 0.0096$	$C = 487.0$
R	$E_{ber.}$	$E_{gem.}$	ε
500	1.433	1.6	+ 0.117
550	5.546	5.5	— 0.046
600	8.091	8.3	+ 0.209
650	9.666	9.9	+ 0.234
700	10.639	10.2	— 0.439
750	11.242	11.1	— 0.141
800	11.615	11.6	— 0.015
850	11.846	11.9	+ 0.054
900	11.989	12.0	+ 0.011
950	12.077	12.0	— 0.077

De gemiddelde fout bedraagt: ϱ gem. = 0.2190.

De overeenstemming is ook hier weder voldoende om geen twijfel over te laten.

Intusschen is het belangrijk om op te merken dat de beteekenis van de coëfficiënt A zoowel als die van het effect E een geheel andere is als bij de isotonische contractiën. Wij meten hier met E de maximale spanning, die de spier tijdens de contractie verkrijgt, terwijl A de hoogste tijdens een maximale contractie bereikbare spanning, voor die spier aangeeft. En ook dan blijkt de prikkelingswet een voldoend nauwkeurige voorstelling te geven van de aangroeiing van het effect bij prikkeltoename.

Wij constateeren hier alleen het feit, zonder nader in te gaan op de theoretische beteekenis ervan voor de kennis van het verloop van de isometrische spiercontractie.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE biedt, namens den Heer W. A. VERSLUYS, eene mededeeling aan over: „*De singulariteiten der focaalkromme eener ruimtekromme*".

In verhandeling 5 der K. A. v. W. te Amsterdam, Deel XIII, heb ik afgeleid eenige formules, die uitdrukken de singulariteiten van 't ontwikkelbaar focaalvlak en der focaalkromme in functie van de singulariteiten eener vlakkekromme.

Op dezelfde wijze is het mogelijk de volgende formules af te leiden, die uitdrukken de singulariteiten van 't ontwikkelbaar focaalvlak en

der focaalkromme eener ruimtekromme in functie der singulariteiten dezer ruimtekromme.

Zij de ruimtekromme van den graad μ, van den rang ϱ, van de klasse ν; laat haar aantal stationnaire punten zijn $\varkappa$, dat harer stationnaire raaklijnen θ. Veronderstel dat de ruimtekromme geen werkelijke dubbelpunten of dubbelraaklijnen bezit, en geen bijzonderen stand inneemt ten opzichte van 't vlak op oneindig of ten opzichte van den imaginairen cirkel op oneindig.

Dan zijn de singulariteiten der evolute of der keerkromme van haar ontwikkelbaar focaalvlak (G. Darboux: Classe Remarquable etc. p. 19) de volgende:

rang $r = 2(\mu + \varrho)$.
klasse, $m = 2\varrho$.
aantal stationnaire vlakken, $\alpha = 2(\nu + \theta)$.
dubbel osculatievlakken, $G = \varrho^2 - \varrho - \mu - 3(\nu + \theta)$.
stationnaire raaklijnen, $v = 0$.
dubbelpunten, $H = \varkappa = 3(\mu - \varrho) + \nu + \theta$.
dubbelraaklijnen, $\omega = 0$.
graad, $n = 2(3\mu + \nu + \theta)$.
graad knoopkromme, $x = 2(\mu + \varrho)^2 - 10\mu - 2\varrho - 3(\nu + \theta)$.
aantal dubbelraakvlakken door een punt, $y = 2(\mu + \varrho)^2 - 4\mu - 4\varrho - (\nu + \theta)$.
stationnaire punten, $\beta = 12\mu - 4\varrho - 6(\nu + \theta)$.

De voornaamste singulariteiten der focaalkromme zijn:

graad, $n = 2\mu^2 + 4\mu\varrho + \varrho^2 - 11\mu - \varrho - 3(\nu + \theta)$.
rang, $r = 4\mu\varrho + \varrho^2 - 4\mu - 4\varrho$.
aantal stationnaire raaklijnen $v = 0$.
klasse, $m = (3\mu + 2\nu + 2\theta)(2\mu + \varrho) + 3\mu\varrho - 36\mu + 12\varrho - (\nu + \theta)$.
aantal stationnaire punten, $\beta = 2(3\mu + \nu + \theta)(2\mu + \varrho) - 57\mu + 21\varrho - 27(\nu + \theta)$.
" " vlakken, $\alpha = 6(2\mu + \nu + \theta)(2\mu + \varrho) - 4\mu^2 - 2\mu\varrho - 2\varrho^2 - 107\mu + 47\varrho - 57(\nu + \theta)$.

Deze waarden vergelijkende met de waarden der singulariteiten van de ruimte evolute en der focaalkromme eener vlakke kromme, ziet men, dat zij slechts daarin verschillen dat voor de klasse der vlakke kromme gesubstitueerd is de rang der ruimtekromme en voor 't aantal stationnaire raaklijnen ι gesubstitueerd is $(\nu + \theta)$. Hieruit volgt dat de singulariteiten der evolute en der focaalkromme eener ruimtekromme c dezelfde zijn als die eener vlakke kromme d, die de projectie is van c op een willekeurig vlak uit een willekeurig punt.

Plantenkunde. — De Heer C. A. J. A. OUDEMANS biedt, ook namens den Heer C. J. KONING, eene mededeeling aan: „*Over eene nog onbekende, voor de Tabakskultuur verderfelijke Sclerotinia.*" (*Sclerotinia Nicotianae* OUD. et KONING).

De onderstaande mededeeling omvat 5 paragrafen.

Paragraaf I geeft een relaas van het bezoek aan de Tabaksvelden op de Veluwe en in de Betuwe, in den herfst van 1902, omstreeks den tijd, dat met den pluk van de Tabaksbladeren begonnen werd.

Paragraaf II is gewijd aan een onderzoek van de ziekte, waardoor de planten waren aangetast: blijkbaar een fungus, onder den naam van „Rot" sinds geruimen tijd bekend, doch omtrent welks aard tot hiertoe geene openbaringen waren gedaan.

Paragraaf III geeft een overzicht van de proeven, met de Sclerotia van den fungus genomen.

Paragraaf IV handelt over het anatomisch onderzoek der Sclerotia en de daaruit voortgekomen *Sclerotinia*.

Paragraaf V maakt den lezer bekend met de uitkomst van eenige biochemische onderzoekingen.

Paragraaf VI geeft eenige wenken ten beste, wier nakoming de nadeelen, na 't bezoek van *Sclerotinia Nicotianae* te verwachten, kan voorkomen of temperen.

I. BEZOEK AAN DE TABAKSVELDEN.

Met het doel, den oorsprong der welbekende vlekken en spikkels op gedroogde Tabaksbladeren meer van nabij te leeren kennen, werden door een onzer, in September 1902, aan de Tabaksvelden op de Veluwe en in de Betuwe onderscheidene bezoeken gebracht, die des te loonender uitvielen, daar zij de ongezochte gelegenheid openden, kennis te maken met een tot hiertoe niet nauwkeurig omschreven kwaad, dat zeer veel schade berokkende en dus een nader onderzoek alleszins waard was.

Bij die bezoeken werd de aandacht allereerst getroffen door het feit, dat de onafzienbare kweekvelden door boonenhagen in kleinere vierkante perken verdeeld waren, en dat die hagen gedeeltelijk van Pronkboonen (*Phaseolus coccineus* = *Ph. multiflorus*) en gedeeltelijk van Krombekken (verscheidenheid van *Phaseolus vulgaris* SAVI) waren aangelegd. [1]) Hoog opgeschoten, werden deze planten uitnemend in

[1]) Blijkens bij de Tabakskweekers zelven ingewonnen berichten, is het aanleggen van boonenhagen — en wel bepaaldelijk van hagen van „Pronkers" of „Pronkboonen" en „Krombekken" — als windbrekers, sedert menschenheugenis op de Tabaksvelden in gebruik. Hiermede in overeenstemming werd daarvan ook reeds melding gemaakt door wijlen den Hoogleeraar VAN HALL, op blz. 60 en 61 zijner van 1855 dagteekenende „Landhuishoudkundige Flora."

staat geacht, luchtstroomen te keeren en dus een beschuttenden invloed tegen afwisselende winden te oefenen. Tabaksbladeren toch zijn, door hunne groote oppervlakte zoowel als door hun teederen bouw, tegen verplaatsing van lucht weinig bestand, hetgeen reeds daaruit blijken kan, dat het door den wind schuren of wrijven van het eene blad tegen het andere, wankleurige plekken, kneuzing der weefsels, ja zelfs verlies van substantie verwekken kan.

Hoewel nu de methode om de Tabaksplanten tegen windstooten te beveiligen blijkbaar goed gekozen was, bleek toch aan de planters zelven, dat het bezigen daartoe van twee verschillende soorten van *Phaseolus* niet verstandig was geweest, omdat zieke Tabaksplanten veel menigvuldiger voorkomen binnen Pronkboon- dan binnen Krombekhagen, en zulks, volgens het zeer zeker juiste oordeel der vakmannen, tengevolge daarvan, dat Pronkboonen haar blad veel langer blijven behouden dan Krombekken, en dat laatstgenoemden hunne bladeren reeds in September en October beginnen te verliezen, als wanneer het reeds vrij vochtig kan zijn, terwijl dit verschijnsel dan bij de Pronkboonen nog niet valt waar te nemen. Hiermede in verband kunnen dan ook zoowel de doorweekte grond als de vochtige planten veel beter droogwaaien binnen de Krombek- dan binnen de Pronkboonhagen, en wordt, in overeenstemming hiermede, het „rot" (in vochtige jaren) dan ook altijd veel sterker binnen de bebladerde, dan binnen de bladerlooze hagen gevonden.

Een ander nadeel van de Pronkboonen bestaat hierin, dat hare bloemtrossen in de maanden September en October nog lang niet zijn afgevallen, zoodat deze, na afgeleefd te zijn, niet zelden op de Tabaksplanten terechtkomen, en, door- en doorweekt, in de bladoksels en elders blijven hangen, om, als natte sponzen, de kieming van conidiën of sporen in de hand te werken.

Bij een bezoek, op den 27en Sept. 1902 aan de Tabaksvelden van den Heer N. van Os te Amerongen, gebracht, werden vele aan „rot" lijdende planten aangetroffen, als hoedanig de planters exemplaren met slap neêrhangende, glibberige bladeren en wankleurig gevlekte stengels beschouwen. Voor de juistheid van deze opvatting pleitte de ondervinding, dat zulke bladeren of stengels zeer aansteke lijke eigenschappen bezitten, en dat één enkel ziek blad, onder een grooten hoop gezonde op een kruiwagen naar de droogschuur gebracht, in ééne nacht gemakkelijk een vijftigtal andere kan aansteken. Eenig denkbeeld van de krachten, die hier werken, werd echter bij de vakmannen niet aangetroffen, zoodat het eenige middel om tot een wetenschappelijk besluit te komen, bestond in het mede-

nemen van zieke plantendeelen en het bestudeeren daarvan in het laboratorium.

Middelerwijl had eene voortgezette wandeling door de Tabaksvelden aan het licht gebracht dat men niet, zooals oorspronkelijk vermoed werd, met eene bacterie-, maar met eene sclerotium-ziekte te doen had, daar op verschillende plaatsen van het terrein: hier in meerdere, dáár in mindere mate, vlekken van een wit pluis op bladeren en takken, en daarenboven grootere of kleinere zwarte korrels gevonden werden, in die draden gewikkeld of daarop nederliggend, zoodat, op grond van andere waarnemingen, elders gedaan, de waarschijnlijkheid zich opdrong, dat die zwarte organismen, onder geschikte omstandigheden, eene ascusdragende generatie zouden kunnen voortbrengen, uit welker morphologische eigenschappen de plaats van den fungus in het systeem en zijne identiteit, dan wel zijn verschil met andere, van vroeger bekende vormen, zou kunnen worden afgeleid.

De rijkste oogst van proef-voorwerpen werd op de vochtigste plaatsen, d. i. in de hoeken van Pronkboonhagen verzameld, terwijl omgekeerd in de nabijheid der Krombekhagen dikwerf geene enkele korrel te vinden was. Dáár, waar bloemen of bloemtrossen van Pronkboonen in de oksels der Tabaksbladeren bekneld zaten, werd zelden te vergeefs naar sclerotiën gezocht, en het is wel te begrijpen, dat oningewijden — teelers en werklieden — in den waan verkeerden, dat de bron van alle kwaad in de Pronkboonbloesems gezocht moest worden.

II. ONDERZOEK NAAR DE ZIEKTE, WAARDOOR DE PLANTEN WAREN AANGETAST.

Op verschillende dagen in September 1902 werden, zoowel van de Tabaksvelden als uit de droogschuren, zieke stengeldeelen en bladeren mede naar huis genomen, en wel aldus, dat elk blad en elk stengeldeel afzonderlijk in eene gesteriliseerde buis overgebracht en, in het laboratorium, in eene gesteriliseerde glasdoos boven vochtig filtreerpapier werd neêrgezet.

Bij eene temperatuur van 22° C. was, reeds na 24 uur, eene duidelijke verandering bij alle voorwerpen waar te nemen, in zoo verre zij een ijl, glashelder, rijk vertakt mycelium hadden ontwikkeld. Bij eene lagere temperatuur had zich hetzelfde verschijnsel, hoewel minder krachtig, voorgedaan.

Na 3 × 24 uur werden, onder de noodige voorzorgen, kleine stukjes van het verkregen draadnet op moutgelatine overgebracht en bij 22° C. weggezet. Reeds na 24 uur was de wasdom dier stukjes zoodanig

toegenomen, dat het mogelijk was, na een tweede etmaal, van den rand der thans tot 3.5 cent. middellijn uitgegroeide schijfjes, nieuwe stukjes weg te nemen en op versch bereide moutgelatine te enten. Op deze wijze werd binnen betrekkelijk korten tijd eene voldoende hoeveelheid reinkulturen verkregen.

Daar over gezonde tabaksplanten ruimschoots te beschikken viel, bestond de mogelijkheid, het vlokkige materiaal daarop over te brengen, en de geïnfecteerde blad- en stengeldeelen naar vochtige glasdoozen bij 22° C. te doen verhuizen. Ook thans weder was een begin van groei na 24 uur merkbaar geworden.

De reinkulturen op de mout-gelatineplaten namen meer en meer in uitgebreidheid toe, schijven vormend, die reeds na drie dagen eene middellijn van 8, en na 4 dagen van 13 centim. bereikt hadden.

Langzamerhand werd de moutgelatine gepeptonizeerd en zag men, op een kleiner of grooter aantal plaatsen, minder in het midden dan wel aan den rand der schijven, witte, glanzige puntjes ontstaan, die druppels eener kleurlooze, kristalheldere vloeistof afscheidden, doch niet langer dan 12 uur noodig hadden om in zwarte stippen te veranderen. Ook deze zetteden het proces der druppelvorming nog eenigen tijd voort, om, na nog iets meer in omvang te zijn toegenomen, in kortere of langere, rolronde of hoekige lichaampjes te veranderen, wie het duidelijk was aan te zien, dat zij tot de rubriek der sclerotia behoorden. Meer en meer van de hyphen onafhankelijk geworden, die ze aanvankelijk omspanden, konden die zwarte lichaampjes thans zonder gevaar voor beleediging worden weggenomen, en bleek het dat zij tot een maximum van 10 mill. in lengte en 5—6 mill. in dikte waren toegenomen.

De infectieproeven met de onderdeelen der levende Tabaksplanten gelukten allen, evenwel onder beding, dat de entplekken zeer vochtig werden gehouden, door ze b.v. met propjes doornatte watten of fijne, met water doortrokken houtwol te omwoelen. De aangetaste weefsels werden ook hier wankleurig.

Uit het bovenstaande mocht worden afgeleid, dat de op moutgelatine gekweekte fungus niet van dien der Tabaksvelden verschilde, iets, wat later ontegenzeggelijk bleek, toen uit beider sclerotia dezelfde *Sclerotinia* gewonnen werd.

Eene bijzondere vermelding verdient, dat de op moutgelatine voortgebrachte myceliumplaten, die tot sclerotiumvorming waren overgegaan, buitendien op verschillende plaatsen dofwitte, korrelige vlekken hadden voortgebracht, die, bij microscopisch onderzoek, bleken te bestaan uit: 1°. kluwens van flesch- of kegelvormige conidiophoren, door overeindstaande of opstijgende hyphen gedragen, en 2°. eene

menigte ten deele los verspreide, ten deele tot hoopen op elkaar gedrongen, vreemdsoortige, tegen de draadvormige cellen aangedrukte kristallen.

De kleurlooze conidiophoren waren 12—16 μ hoog en 4—5 μ breed, en bestonden uit een rolrond, naar beneden een weinig nauwer toeloopend lichaam, een dunneren korten hals, en een bolvormigen top, welke laatste den hals slechts even in breedte overtrof, en bolvormige, kleurlooze conidiën van 2.5 μ middellijn voortbracht, die, in den beginne tot korte snoeren verbonden, spoedig uit elkander weken om een zelfstandig leven te beginnen.

De kristallen en andere, dikwerf gestreepte, lichaampjes, niet in cellen opgesloten, veelvormig, van afwisselende grootte, oplosbaar in verdund zoutzuur, met achterlating van een structuurloozen neêrslag, bleken alras tot het gebied der „calcospheriten" te behooren: organische kalkverbindingen, door wijlen den Hoogleeraar P. HARTING in 1872, in eene 4°. Verhandeling der Kon. Akad. van Wetenschappen, onder den titel van: „Morphologie Synthétique sur la production artificielle de quelques formations calcaires organiques" in het licht gegeven.

Het konde niet betwijfeld worden, dat deze calcospheriten tot den fungus in geen verband stonden, maar door de gelatine waren voortgebracht, terwijl omgekeerd, het voortbrengen van conidiën het bewijs opleverde dat de nieuwe *Sclerotinia*, evenals andere soorten van hetzelfde geslacht, behalve door ascosporen, zich ook door conidiën konde vermenigvuldigen.

Op de moutgelatineplaten, die aan de lucht boven de Tabaksvelden en in de droogschuren waren blootgesteld geweest, ontwikkelden zich, onder de gunstigste toestanden van het laboratorium, dezelfde schimmelvlekken, die op de velden aan stengels en bladeren de aandacht getrokken hadden en later kunstmatig waren vermenigvuldigd, en, wat nog belangrijker is, iets later dezelfde soort van Sclerotia, wier kieming en verdere ontwikkeling tot bekervorming leiden zou.

Het is niet in het minst twijfelachtig, dat de in de lucht zwevende conidiën, op de gelatineplaten neêrgestreken, de besmetting en de daaruit voortgesproten verschijnselen hadden teweeggebracht, zoodat de laatstgenomen proeven een helder licht werpen op de mogelijkheid, dat uitgestrekte Tabaksvelden in zeer korten tijd vernield kunnen worden, zoodra slechts, onder het heerschen van een buitengewonen vochtigheidstoestand der lucht, hier of daar een plekje schimmel gelegenheid heeft gehad hare draden tot ontwikkeling te brengen. Men leert er tevens uit, dat de meening van VON TAVEL (Vergl. Morph.

der Pilze, 1892, p. 105): „Es (die Arten von Sclerotinia) sind parasitische Pilze, deren Sclerotien im Innern der Pflanzentheile sich bilden ganz nach Art einer *Claviceps*" — voor *Sclerotinia Nicotianae* niet kan worden toegelaten, en dat hier eene exogene de endogene Sclerotiumvorming vervangen heeft.

III. KWEEKPROEVEN, TOEGEPAST OP SCLEROTIUM NICOTIANAE.

De Sclerotia, wier ontwikkeling men wenschte na te gaan, werden afwisselend in zand, tuinaarde, boschgrond en bladaarde begraven, en in daartoe geschikte schaaltjes, voor een deel in het licht, voor een ander deel in het duister geplaatst, en, na behoorlijk bevochtigd te zijn, aan verschillende temperaturen, waaronder ook die van 22° C., blootgesteld. Niet vroeger dan 6 weken later werd het eerste teeken van nieuw leven waargenomen, en wel in den vorm van min of meer talrijke zwartbruine heuveltjes met een lichter gekleurden top. Het vroegst openbaarde zich het verschijnsel in de schaaltjes, die, met boschgrond gevuld, in het licht bij 15° C. waren neêrgezet, waartegenover eene temperatuur van 22° C. de ontwikkeling scheen belemmerd te hebben. De kultuur in zand bleef steeds achterlijk. De heuveltjes namen gaandeweg den vorm van staafjes aan, doch hadden het uiterlijk van dunne, over de oppervlakte heengebogen steeltjes of draden eerst na 3—4 maanden bereikt. Deze laatsten bewogen zich in de richting van het licht.

Het aantal draden verschilde zeer voor de verschillende korrels (Fig. 2 en 5), doch overtrof het getal 20 niet. De intensiteit van den groei was in den beginne al zeer gering (2 mill. in 40 dagen) en had zelfs tusschen Nov. 1902 en Febr. 1903 weinig te beteekenen. Toen echter namen de draden snel in lengte toe en bereikten in Maart zelfs eene afmeting van 6 centim.

Terwijl de dikte der uitspruitsels zeer lang onveranderd gebleven was, begon er eindelijk (in Maart) eene merkbare zwelling zich aan hun vooreinde te vertoonen, welke van knotsvormig, afgerond en gesloten, zooals zij oorspronkelijk was, zich weldra in een ietwat opgeblazen hals (apophyse) en een breeder schijfvormig sluitstuk verdeelde, welk laatste men gemakkelijk als een geopend, ondiep apothecium met een eenigszins naar binnen omgebogen rand herkende (Fig. 8). De juistheid dezer diagnose bleek, toen het mikroskopisch onderzoek de aanwezigheid van sporenhoudende asci en paraphysen in het schijfje aan het licht had gebracht (Fig. 9).

Een enkel Sclerotium bleek een zestal goed ontwikkelde apothecia en daarenboven nog eenige dwergachtige staafjes te kunnen dragen.

Onbegraven Sclerotia ontwikkelen zich niet verder, al blijven zij op het bed van myceliumdraden rusten, dat hen heeft voortgebracht. Kulturen in Petri-schaaltjes werden voor het meerendeel door bacteriën te gronde gericht.

Stukjes van een vruchtsteel, uit een in humus begraven Sclerotium opgerezen, gaven, op moutgelatine neêrgelegd, aanleiding tot de ontwikkeling van witte kussentjes, die, op hunne beurt, soms weder na 8 dagen Sclerotiën voortbrachten. Stukjes wit Sclerotiumvleesch gedroegen zich op dezelfde wijze.

De schimmelgeneratie groeit op moutgelatine zoowel als op stukjes der Tabaksplant zeer snel bij 22° C., hoewel haar temperatuur-optimum bij ongeveer 24° C. gelegen is. Bij 37° C. staat de groei stil. Tusschen de 15° a 20° C. gelukt de ontwikkeling nog vrij voldoende.

IV. ANATOMISCH ONDERZOEK.

De schimmeldraden, welke op het veld aan de oppervlakte der groene plantendeelen zich ontwikkelen en waaruit later de Sclerotia te voorschijn komen, groeien gelijkelijk naar alle richtingen en vormen zóó allengs witte schijven, die langzamerhand in middellijn toenemen, om ten slotte een gemiddelde breedte van 2 centim. te bereiken. Deze draden zijn kleurloos, 2 μ dik, sterk vertakt, herhaaldelijk geleed, met fijn-korrelig protoplasma gevuld, en hier en daar van vijfmaal dikkere draden vergezeld, wier beteekenis niet kon worden nagegaan.

Uit de dunnere, kruipende draden richten zich andere omhoog, waaraan: hetzij meer op afstanden, hetzij meer op hoopjes, flesch- of kegelvormige organen zich ontwikkelen, die met de afsnoering van conidiën belast zijn, en dientengevolge den naam van conidiophoren verdienen. Zij zijn gemiddeld 15 μ hoog en 3.5 μ breed, en bestaan uit een buikig, naar beneden een weinig smaller toeloopend lichaam, een korten, dikken hals, en een bolvormigen top, die den hals slechts even in dikte overtreft. Uit den bol- of knopvormigen top komen kleurlooze, bolvormige conidiën van 2.5 μ middellijn te voorschijn, die elkander zeer spoedig loslaten, doch wier vermenigvuldiging zeer lang aanhoudt, zooals uit haar buitengewoon groot aantal mag worden afgeleid.

De Sclerotia, zwart van buiten, wit van binnen, wijken, wat hun bouw betreft, weinig van het gewone type af. Zij bestaan uit een pseudoparenchym, welks cellen in het midden der korrels wat ruimer, naar buiten wat nauwer zijn; verschillende, veelal verwrongen vormen te zien geven (Fig. 7), zeer dikke wanden hebben, en door geene

intercellulaire ruimten gescheiden zijn. De wanden der meer oppervlakkige cellen zijn zwart, die der meer inwendig gelegene kleurloos. Rust een Sclerotium met een gedeelte zijner oppervlakte tegen het glas eener buis of doos, dan is de zwarte kleur daar niet tot ontwikkeling gekomen.

De sporendragende generatie (Fig. 8), die onder gunstige omstandigheden uit niet te oude Sclerotia voor den dag komt, en uit een langen, draadvormigen steel en een miniatuurbekertje bestaat, geeft, wat den eersten betreft, korte, cilindrische of zuilvormige, nauw aaneensluitende cellen te zien, die aan de oppervlakte zich ruggelings ombuigen, doch daarbij een knots- of retortvorm aannemen en met haar breedste gedeelte naar buiten gekeerd staan. Zij zijn lichtbruin getint en geven aan de stelen en bekers een bijzonder voorkomen, alsof zij met vlokkige schubben bedekt zijn.

Het hymenium bestaat uit asci en talrijke, licht opeengepakte paraphysen, waarvan deze een weinig boven gene uitsteken (Fig. 10). De asci zijn buisvormig, afgerond van top, ongevoelig voor iodium, 160—180×6—7 μ, en bevatten in hun $^2/_3$ bovenste gedeelte 8 eenrijige, hellende, kleurlooze, ovale sporen. De paraphysen zijn naar voren slechts even gezwollen en bijna kleurloos. Kiemende sporen werden niet gezien.

V. BIOCHEMISCH ONDERZOEK.

Om de levensvoorwaarden van *Sclerotinia Nicotianae* te onderzoeken, werd de fungus gekweekt op en in verschillende voedingsstoffen van bekende samenstelling.

Daarbij bleek in de eerste plaats, dat de aanwezigheid van vrije zuurstof voor zijn groei een bepaald vereischte is: bij de anaërobe cultuurmethoden volgens BUCHNER en LIBORIUS, had er geen spoor van ontwikkeling plaats. Niet onwaarschijnlijk is dit ook de reden, waarom het mycelium slechts uiterst traag groeit in voedingsvloeistoffen, waar, zooals van zelf spreekt, de hoeveelheid zuurstof onder de oppervlakte gering is.

Daartegenover bleek de zwam zeer snel te groeien als zij geënt werd op moutgelatine, moutagar, of ook op, bij hooge temperatuur, gesteriliseerde blad- en stengeldeelen van de Tabaksplant. Er ontwikkelde zich dan een vlokkig, hier en daar in de lucht zich verheffend mycelium. Onder de oppervlakte van vochten of filtraten, van blad- of stengeldeelen verkregen, vertoonde zich, na enting met den fungus, slechts een armoedig, wolkachtig mycelium. Zoodra evenwel een gedeelte hiervan den vloeistofspiegel bereikt had, werd zijn groei veel krachtiger.

In sommige gevallen ontstond er dan zelfs een drijvend sclerotium.

Voorts werd nagegaan, welken invloed de reactie der voedingsvloeistof uitoefent. In eene oplossing van 0.1 % kalium-salpeter, 0.5 % glucose, 0.050 % magnesiumsulfaat en 0.050 % kaliummonophosphaat, die voor den fungus assimileerbare koolstof en stikstof bevat, verdraagt *Sclerotinia Nicotianae* slechts vrij zuur of alcali. De zuurgrens ligt bij deze oplossing ongeveer bij 1 cM³. $^1/_{10}$ normaal zwavelzuur op 100 cM³. vloeistof, en de alkaligrens bij 0.5 cM³. $^1/_{10}$ normaal kalihydraat. Beide grenzen zijn niet scherp aan te geven, daar de fungus in bovengenoemde oplossing niet dan langzaam zuur voortbrengt. Bij 1.5 cM³. $^1/_{10}$ n. zwavelzuur heeft er volstrekt geen groei meer plaats; bij de alcalische oplossing was de grens niet scherp aan te geven.

Verder werd uitvoerig nagegaan, welke verbindingen der zwam als koolstof-, en welke als stikstofvoedsel ten goede konden komen. Als koolstofvoedsel bleek glucose, als stikstofvoedsel salpeter, in bovengenoemde concentratie, het best te voldoen. Ammoniumnitraat, een zeer goed stikstofvoedsel, was bij de aanwezigheid van alcaliën natuurlijk niet bruikbaar.

Bij de verdere proeven werd de salpeter door eene gelijke hoeveelheid (0.1 %) van de te onderzoeken stikstofverbinding, of de glucose door de te onderzoeken koolstofverbinding, in dezelfde concentratie (0.1 %) vervangen.

a. *Stikstofvoedsel.*

De stikstof werd den fungus aangeboden in den vorm van kaliumnitraat, kaliumnitriet, ammoniumchloride, ammoniumnitraat, ammoniumphosphaat, ammoniumsulfaat, ammoniumcarbonaat en ammoniak. Het best voldeed ammoniumnitraat. Bij de andere stoffen viel weinig verschil op te merken. Van ammoniak, dat in zeer kleine hoeveelheden werd toegevoegd, werd zoo goed als niets geassimileerd.

Van de amidolichamen, die algemeen als goede stikstofbronnen voor fungi bekend staan, voldeden ook thans: glycocol, asparagine, asparaginezuur, alanine, tyrosine en leucine.

Van ureum, kreatine, parabanzuur en urinezuur heeft de stikstof slechts geringe voedingswaarde. Uit laatstgenoemd lichaam kan ook de koolstof geassimileerd worden.

Onder de aromatische lichamen, kan alleen aan de stikstof der ammoniumzouten voedingswaarde worden toegekend; onder de pyridinederivaten alleen aan de stikstof der kern, aan de koolstof echter niet. Om den fungus tot ontwikkeling te brengen, moet hier dus glucose aan het voedingsmiddel worden toegevoegd.

Nicotine kan, als vrij alcaloïde, noch als stikstof-, noch als koolstofbron dienen.

Is er assimileerbare koolstof voorhanden, dan wordt de stikstof verbruikt uit de ammoniumzouten van: zuringzuur, appelzuur, wijnsteenzuur, citroenzuur en benzoëzuur; het minst uit barnsteenzuren ammoniak.

b. *Koolstofvoedsel.*

Van de zuren der vetreeks heeft alleen azijnzuur in zeer verdunden staat (0.050 °/₀) koolstofvoedingswaarde.

De meerwaardige alcoholen zijn slechte koolstofbronnen, zooals een onderzoek omtrent glycerine, erythriet, manniet, sorbiet, adoniet en dulciet aan het licht bracht. Het minst voldeed sorbiet, en ook glycerine, voor vele fungi een goed koolstofvoedsel, voldeed hier slecht. Melkzuur, in zeer kleine hoeveelheid, konde als koolstofvoedsel dienen.

Zeer verschillend gedroegen zich de suikers. Zooals reeds werd meegedeeld, staat de glucose in voedingswaarde bovenaan. Verder werden onderzocht: arabinose, xylose, saccharose, fructose, maltose, lactose, raffinose en melibiose. Van die allen hadden alleen xylose en arabinose eenige waarde als koolstofbron. In alle andere oplossingen werd slechts een spoor van groei waargenomen.

Hoewel niet zonder moeite kon de fungus toch ook koolstof onttrekken aan cellulose. Op filtreerpapier met bovengenoemde voedingsoplossing, doch zonder glucose, bevochtigd, ontstond een sneeuwwit, wollig mycelium. Ook uit inuline kan koolstof verkregen worden.

c. *Stikstof-* en *Koolstofvoedsel.*

Verder komen als gemengde koolstof- en stikstofbron in aanmerking: asparagine, asparaginezuur en alanine. Door toevoeging van kaliumnitraat, verbeterde de groei meer bij asparaginezuur dan bij asparagine, wat waarschijnlijk moest worden toegeschreven aan de beide carboxylgroepen, die als koolstofbron werkzaam waren.

Ten slotte zij vermeld, dat ook pepton koolstof zoowel als stikstof kan leveren, maar dat de stikstofvoedingswaarde hier verhoogd wordt door de toevoeging van glucose.

In overeenstemming met de uitkomsten van Klebs, werd gevonden, dat een hooge voedingswaarde der vloeistof van invloed was op de vorming van Sclerotia bij alanine, leucine, asparaginezuur en glucose. Deze lichamen vertoonden zich, onder de genoemde gunstige voorwaarden aan de oppervlakte der vloeistof na ongeveer een drietal weken.

VI. WENKEN TER VOORKOMING VAN HET ONTSTAAN DER SCLEROTINIA-ZIEKTE („ROT") OP DE TABAKSVELDEN.

Daar een vochtige grond en eene vochtige lucht beiden volstrekt noodzakelijk zijn voor de ontwikkeling van het „Rot" of de *Sclerotinia*-ziekte, en deze, in vochtige jaren zich vertoont omstreeks den tijd, dat met den pluk der Tabaksbladeren wordt begonnen, zoo is het, om vroeger vermelde redenen, volstrekt noodzakelijk, den aanplant van Pronkboonen (*Phaseolus coccineus*, ook wel *P. multiflorus* geheeten) op de Tabaksvelden te weren of af te schaffen, en enkel dien van Krombekken (*Phaseolus vulgaris* SAVI) toe te laten of te bestendigen.

Voorts worde zorgvuldig toegezien, dat de slap neerhangende of met de minste hoeveelheid wit pluis bezette bladeren of takken verwijderd worden en verbrand.

De naar de droogschuren overgebrachte bladeren behooren onmiddellijk uit elkander gelegd en te drogen worden gehangen. Verdachte bladeren worden uitgeschoten en vernietigd.

DIAGNOSIS LATINA.

Sclerotinia Nicotianae *Oud.* et *Koning.* — *Sclerotiis* ad superficiem caulium et foliorum primo in compagine densissimo filorum mycelii niveorum absconditis, celeriter mole augentibus, mox itaque expositis, tandemque a substratu decidentibus, extus nigris, intus albis, nunc subglobosis, tunc iterum oblongis, 10 maxime mill. longis, 5—6 mill. maxime crassis, teretibus vel subangulosis. — *Ascomatibus* plurimis (usque ad 20) ab uno eodumque sclerotio protrusis, longe stipitatis. tenerrimis; stipite filiformi, tereti, flexuoso, 4—6 centim. longo, $^1/_2$ mill. crasso, deorsum scabro, sursum laevi, summo obesiore, sic ut ascoma satis longe apophysatum videatur, una cum ascomate pallide fuscescente, floccoso-squamuloso. *Ascomate* proprio minimo, primo coniformi, clauso; dein p. m. expanso, perforato; tandem patelliformi, late aperto, 0.8 mill. in diam., 0.2 mill. alto, margine incurvato. — *Ascis* cylindricis, apice rotundatis, iodo haud caerulescentibus, deorsum breve stipitatis, 160—180×6—7 μ, paraphysibus obvallatis, octosporis. — *Sporidiis* ellipticis, 5—7×3—4μ, in partibus ascorum $^2/_3$ superioribus oblique monostichis, levibus, hyalinis.

Paraphysibus filiformibus, summo subclavatis, numerosissimis, dense congestis, ascos paullo superantibus, $2^1/_3$ μ crassis, protoplasmate dilute-fuscescente farctis.

Ex mycelii hyphis repentibus hyalinis, septatis, ramosis, numeros-

simae assurgunt hyphae basidiiferae; basidiis sive conidiophoris lageniformibus utplurimum conglobatis, summo conidia sphaerica, hyalina, diam. 2.5 μ, in catenas breves coadunata procreantibus.

Conidia ex aëre in patellam gelatina praeparata repletam delapsa, mox germinare incipiunt, myceliumque proferunt, cujus hyphae, quum plurimis locis arctius inter se coalescant, sclerotiorum novorum exordia edunt.

VERKLARING DER FIGUREN.

Fig. 1. Een viertal rijpe Sclerotia (4—8 × 3—4 mill.) vergroot.
Fig. 2. Twee Sclerotia met een zeker aantal uitspruitsels (jeugdige ascomata) vergroot.
Fig. 3. Microscopische voorstelling van opstaande takken van het mycelium, tegen wier top zich vrije en kluwens van calcospheriten (uit de gelatine) hebben vastgezet.
Fig. 4. Microscopische voorstelling van liggende en opstijgende myceliumdraden, met de door hen voortgebrachte conidiophoren en daaruit voortgesproten apicale conidiën en conidiën-snoeren.
Fig. 5. Een Sclerotium met ten deele onvolwassen, ten deele volwassen langgesteelde Sclerotia, vergroot.
Fig. 6. Vergroot doorgesneden Sclerotium, met het ongewapend oog gezien.
Fig. 7. Microscopisch beeld van een stukje doorgesneden Sclerotium.
Fig. 8. Bijna volwassen en volwassen ascomata, waarvan één overlangs doorgesneden, vergroot.
Fig. 9. Microscopische voorstelling van een gedeelte eener overlangsche doorsnede van een volwassen ascoma, met sporendragende asci en paraphysen.
Fig. 10. Gedeelte van Fig. 9, meer vergroot.
Fig. 11. Top van een ascus en een paar sporen, nog meer vergroot.

Physiologie. — De Heer PEKELHARING biedt namens Dr. M. C. DEKHUYZEN en P. VERMAAT, Veearts, eene mededeeling aan over: *„Het epitheel van de oppervlakte van de maag"*.

De maag geldt in de voornaamste plaats als een orgaan voor de spijs*vertering*, voor de bereiding van het maagsap. Omtrent haar vermogen tot resorptie is veel minder bekend. In water opgeloste, of er méde verdunde stoffen: druivensuiker, peptonen, strychnine, alcohol, worden door het maagslijmvlies geresorbeerd. Bij verschillende diersoorten is de snelheid der resorptie ongelijk. De bouw van de cellen, die het maagslijmvlies bekleeden, scheen eer op afscheiding van slijm te wijzen dan op resorptie. Haar peripheer gedeelte ondergaat namelijk gemakkelijk eene ingrijpende verandering, waarbij het opzwelt en als een prop maagslijm uitgestooten wordt. Wanneer men niet met groote snelheid te werk gaat bij het ontleenen van maag-

slijmvlies aan een dier, dan ondergaan de epitheelcellen, die nog levend, maar onvoldoende gevoed, met het lang niet indifferente maagsap in aanraking komen, intensieve veranderingen. Nog niet lang geleden golden de maagepitheliën bij velen voor open slijmcellen, voor een soort van cilindrische bekercellen, omdat het zooeven genoemde periphere gedeelte, de zoogenaamde prop van BIEDERMANN[1]), verdwenen was en alleen de zijwanden, die resistenter zijn, waren blijven staan.

Betere fixeermiddelen en vooral ook het feit, dat de histologen meer en meer zijn gaan inzien, hoe noodzakelijk een snelle fixatie van volkomen versch materiaal is, zijn oorzaak geweest, dat men althans de open maagepitheelcel voor een artefact heeft herkend en heeft ingezien, dat die cellen aan haar peripheer uiteinde gesloten zijn door een zacht gebogen, glad grenslaagje [2]).

Uitgaande van het vermoeden, dat er bij zeer snelle behandeling van het volkomen versche maagslijmvlies met goede fixatiemiddelen nog wel iets naders omtrent de resorbeerende eigenschappen mikroskopisch zou blijken, werden eenige jonge zoogdieren en ook oudere, die o.a. melk bij hun voedsel kregen, door een enkelen slag op den kop gedood en de maag onverwijld te voorschijn gehaald, omgestulpt en dadelijk in FLEMMING's bekend mengsel van $^3/_4$ pCt. chroomzuur, 5 pCt. azijnzuur en $^2/_5$ pCt. osmiumtetroxyd gedompeld. Witte ratten en muizen (volwassen), een konijntje van 3, een van 15 dagen en een met melk opgevoed konijntje van 24 dagen waren de proefdieren.

Daarbij bleek, dat een betrekkelijk klein aantal van oppervlakte-epitheliën van de maag *vetdruppeltjes* bevatten: althans fijne bolletjes, welke met OsO_4 zwart gekleurd waren en in grootte en uiterlijk volkomen overeenkwamen met die, welke in den maaginhoud, die op allerlei plekken van de doorsnede aan het slijmvlies was blijven kleven, in grooten getale te zien waren. De oppervlakte van zulke maagcellen was ook *niet* glad, maar bedekt met een differentiatie, die aan den randzoom of staafjeszoom van de vetresorbeerende epitheelcellen van den darm herinnerde.

Bij het konijn en bij de muis komen, zoowel tusschen de uitmondingen der pylorusklieren als tusschen die der fundusklieren kleine differentiaties van het slijmvlies voor, die we niet beter weten te betitelen dan als *maagvlokjes:* lichtelijk prominceerende, stompe verhevenheden, rijk aan bloedcapillairen en met veel wijdmazig adenoïde bindweefsel, maar waarin noch van een centraal chylvat, noch van

[1]) W. BIEDERMANN. Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wiss. Mathem. naturw. Klasse. 71 Bd. S. 377. 1875.

[2]) K. W. ZIMMERMANN. Beiträge zur Kenntniss einiger Drüsen und Epithelien. Arch. f. mikrosk. Anatomie. Bd. 52. 1898. S. 552.

gladde spiervezeltjes iets te zien was. Zij waren bekleed met een eenlagig cilinderepitheel, waarvan de cellen, die op of in de nabijheid van het bovenste deel van zulk een maagvlokje gelegen waren, op de zooeven vermelde zwak gebogen, scherp zichtbare grenslaag der nieuwere histologen een somtijds vrij hooge differentiatie, men zou bijna zeggen een *buitenlid* vertoonden, dat uit dicht opeengeschaarde fibrillen, celuitloopers vermoedelijk, bleek te bestaan. Elke cel heeft haar eigen apparaat; aan de randen der cellen, waar de „Schlussleisten" tusschen de cellen liggen, ontbreken de fibrillen. Tangentiëele doorsneden van het bovenste deel dier maagepitheliën (coupes van 1 μ werden bestudeerd) toonden vijf- en zeshoekige figuurtjes, door vrij breede voren gescheiden, en zelve fijn gestippeld. Zij kleurden zich met verdunde RIBBERT's phosphormolybdaenzure haemateïne violet.

De lengte van die bundels celuitloopers is bij de onderscheidene cellen tamelijk verschillend, maar voor een zelfde cel tamelijk gelijkmatig; ze vormen naar buiten zacht convexe lijnen; elke cel is als 't ware met een koepelvormig, vrij dik deksel bekleed. Er is niet de geringste twijfel, dat we *niet* met aanklevenden maaginhoud te doen hebben: die ligt *op* die koepeltjes, is er door een smalle tusschenruimte, waarschijnlijk door schrompeling bij de bewerking (alcohol, zwavelkoolstof, paraffine, etc.) ontstaan, van gescheiden.

De verschillende „buitenleden" der cellen laten zich tusschen twee uitersten groepeeren: òf men ziet de uitgestrekte celuitloopertjes min of meer divergeeren, met een kort penseel, dat uitstaande haren bevat, te vergelijken, òf wel men ziet de celuitloopertjes ingetrokken, als stijve haartjes op de cel „membraan" gezeten en dan gelijkt zoo'n buitenlid op de bekende staafjeszoomen der resorbeerende epitheliën, of wil men een neutraler uitdrukking: der oppervlakte-epitheliën van den darm.

Deze maagepitheliën met buitenleden vertoonen nu aan hun basis in de praeparaten eene eigenaardigheid, die reeds vroeger door CARLIER [1]) gezien en gephotographeerd is, maar aan wier natuurwaarheid o.a. door VON EBNER in KÖLLIKER's handboek [2]) twijfel wordt geopperd. Tangentiëele doorsneden van 1 μ. van de basale einden der cellen geven ons een beeld te zien, dat in de hoogste mate overeenkomt met de intercellulaire bruggetjes, die men in dunne coupes tusschen de gladde spiercellen (ook in onze praeparaten van den maagwand) ziet verloopen. Het beeld herinnert m. a. w. aan dat van de rifcellen. Neemt men aan dat dit alles gepraeformeerd is, dan zou de opvatting van CARLIER te verdedigen zijn: dat de epitheelcellen van het maagoppervlak

[1]) E. W. CARLIER. On intercellular bridges in columnar epithelium. La Cellule XI. p. 263. 1896.

[2]) A. KÖLLIKER's Handbuch der Gewebelehre des Menschen. 6e Aufl. III. 1. S. 155.

conisch zijn, met haar spits naar het bindweefselstroma gericht, dat ze onderling door fijne celuitloopers verbonden zijn, tusschen welke een ruim sapkanalenstelsel aanwezig zou kunnen worden geacht. Er zijn echter gronden aan te voeren, die tot voorzichtigheid bij het aannemen van het gepraeformeerd zijn van dergelijke structuren aanmanen. Het *kunnen* postmortale schrompelingsverschijnselen zijn, of wel agonale contracties, of beide.

Hoe dit zij, een feit is, dat ze bij de darmvlokjes van het duodenum van dezelfde dieren door ons *niet* gezien zijn, de epitheliën aldaar waren cilindervormig, sloten aan haar basis geheel aan elkaar, en hadden een duidelijken, lagen staafjeszoom. Nooit zou men deze beide celsoorten: de resorbeerende maagepitheliën en die van het duodenum met elkaar verwarren, maar ze gelijken wel op elkander. De differentiaties: buitenleden en staafjeszoomen zijn wel niet anders dan variëteiten van eenzelfde celorgaan, dat we in zeer ruime verbreiding in den darm van ongewervelde en gewervelde dieren aantreffen: een zoom, die bij ascaris megalocephala de meest treffende gelijkenis met een *trilharzoom* vertoont, maar waarvan wij bij krachtig zich bewegende, volkomen versche exemplaren, onder de gunstigste omstandigheden werkende, *niet de minste beweging* konden constateeren. Ook bij den mensch heeft ZIMMERMANN (l. c. fig. 87) den staafjeszoom der cellen van het colon afgebeeld, treffend op trilharen gelijkend, maar door hem evenmin als door ons voor trilharen gehouden. Wij zijn van meening, dat de cellen van den darm en ten minste *sommige* cellen van de oppervlakte van de maag het vermogen bezitten een groot aantal celuitloopers uit te zenden, die dicht opeen staan wanneer de staafjeszoom is saamgetrokken, de celuitloopers hun minimum van lengte hebben, maar die ook kunnen gestrekt worden en dan kunnen divergeeren. De verschillende hoogte van den staafjeszoom is ook bij darmepitheliën te zien.

De buitenleden der maagepitheliën zijn blijkbaar vulnerabele differentiaties. Op sommige plekken onzer praeparaten zijn enkele er van tot een homogene hyaline massa, met duidelijke begrenzing naar binnen en buiten, versmolten. Niet, dat de buitenleden tot hyaline *blazen* geworden zijn; hun vorm schijnt weinig veranderd, maar ze zijn als 't ware „verquollen", naar de zegswijze der Duitsche histologen.

Wij moeten ons geheel onthouden eene meening uit te spreken over het voorkomen van dergelijke buitenleden aan *alle* maagepitheliën. De mogelijkheid is niet uitgesloten, dat ze veel meer verspreid zijn dan wij thans vermoeden en dat ze veelal door onvoldoende fixatie te gronde gaan. Maar bij vrij goed gelukte manipulatie konden wij

bij aanwending van dezelfde methoden ze althans niet te zien krijgen aan de maagoppervlakte van een zuigend katje.

Bij het doorzoeken van de litteratuur is gebleken, dat reeds in 1856 niemand minder dan KÖLLIKER aan versche maagslijmvliezen van jonge katten, honden en muizen vetdruppeltjes in de epitheliën heeft gezien. Hij deelde 28 Juni 1856 aan de *Würzburger physicalisch-medicinische Gesellschaft* (VII p. 175) in een kleine verhandeling getiteld: „Einige Bemerkungen über die Resorption des Fettes im Darme, über das Vorkommen einer physiologischen Fettleber bei jungen Säugethieren und über die Function der Milz" mede, dat hij vetdruppels en ook tamelijk bepaalde aanduidingen van poriën had meenen te zien. Met die poriën bedoelde hij de openingen in de „Porenmembran": den zeefvormig doorboorden verdikten celwand, dien we thans staafjeszoom noemen.

Behalve door OGNEW (*Biologisches Centralblatt* XII. S. 689. 1892), die ook de beelden van CARLIER gezien heeft, is voor zoover ons bekend, aan die mededeeling van KÖLLIKER geen aandacht geschonken. Dat de maag, zij het ook slechts in geringe mate, vet uit het voedsel kan resorbeeren, is o.i. onbetwistbaar, en ook schijnt het, dat die voortreffelijke natuuronderzoeker met eenvoudige hulpmiddelen reeds juist gezien heeft, wat met de methoden van thans niet zonder moeite is aan te toonen: de staafjeszoomvormige buitenleden.

Natuurkunde. — De heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan van den heer A. PANNEKOEK: *„Eenige opmerkingen over de omkeerbaarheid van molekulaire bewegingen"*.

1. De volgende beschouwingen hebben bovenal betrekking op de vraag naar de mogelijkheid eener mechanische natuurverklaring. In de mechanika worden de bewegingen van konkrete deeltjes of van kontinue massa's beschreven; de vraag doet zich voor, of alle natuurverschijnselen met behulp van zulke bewegingen te beschrijven zijn. Deze vraag beteekent alleen, of er soms bijzonderheden in deze verschijnselen bekend zijn, die de mogelijkheid van een mechanische beschrijving in het algemeen uitsluiten, of niet. Een bijzonderheid, die dit schijnt te doen, is de niet-omkeerbaarheid der natuurverschijnselen, het veranderen in een bepaalde richting. Bij het onderzoek, of deze schijn ook werkelijkheid is, behoeft men zich alleen bezig te houden met den eenvoudigsten vorm, waarin zich de niet-omkeerbaarheid der natuurverschijnselen vertoont: de tweede wet der mecha-

nische warmtetheorie. POINCARÉ zegt daarvan in zijn Thermodynamique, dat zij de mogelijkheid van een mechanische wereldopvatting geheel uitsluit.

De bewegingen, die de mechanika beschouwt, zijn alle omkeerbaar; er treden slechts krachten op, die van de plaats afhangen, dus betrekkingen tusschen de 0de en de 2de afgeleide naar den tijd; omkeering van het teeken van t laat deze vergelijkingen haar geldigheid behouden. Wel is waar worden in de mechanika ook gevallen behandeld, waar de 1ste afgeleide naar t in de vergelijkingen optreedt (wrijving); men heeft echter recht, deze gevallen niet *zuiver* mechanisch te noemen, omdat daarbij warmte ontstaat, zoodat wij tot hun volledige beschrijving beschouwingen moeten invoeren (thermodynamische), die wij juist willen trachten, geheel in zuiver mechanische op te lossen. Het is daarom wenschelijk, alleen die gevallen *zuiver-mechanisch* te noemen, die *omkeerbaar* zijn; deze alleen zijn konservatief. Bij de boven bedoelde niet zuiver mechanische gevallen is dissipatie van energie, zoodat, daar de wet van het behoud der energie een algemeene natuurwet is, een mechanische beschrijving van hen onvolledig is. In het licht der kinetische gastheorie kan men zeggen: deze beschrijving vermeldt slechts de zichtbare bewegingen in het stelsel en niet ook de molekulaire, die alleen de beschrijving volledig zouden kunnen maken. Wij moeten daarom in de in het begin gestelde vraag „mechanisch" zoo opvatten, dat alleen gevallen van konservatieve stelsels als zuiver mechanisch beschouwd worden.

De vraag, of de niet-omkeerbaarheid der natuurverschijnselen de mogelijkheid van een mechanische verklaring *beslist uitsluit*, moet ontkennend beantwoord worden, als het gelukt van één typisch en eenvoudig niet-omkeerbaar proces een mechanische beschrijving te geven, of m. a. w., wanneer men in een bepaald geval kan aanwijzen, dat een uit zuiver-mechanische, dus omkeerbare bewegingen opgebouwd proces, niet-omkeerbaar is. Daarbij moet dan tegelijkertijd eenig inzicht verkregen worden, hoe het in het algemeen mogelijk is, dat een proces in zijn totaal-karakter zoo verschillend is van zijn bestanddeelen.

2. BOLTZMANN heeft aangetoond, dat wij zulk een geval voor ons hebben, zij het ook abstrakt, in een volkomen gas, bestaande uit volkomen veerkrachtige bollen, waartusschen geen andere krachten werken, dan die bij botsing van twee deeltjes optreden. Hij bewees, dat de functie $H = \int f \log f d\omega$, waarin $f d\omega$ het aantal molekulen is, waarvan de snelheidspunten in het volume-element $d\omega$ van het

snelheidsdiagram [1]) liggen, door de botsingen alleen kleiner, nooit grooter kan worden. Daar deze functie met het tegengesteld teeken genomen, tegelijk de logarithme van de „waarschijnlijkheid" van een bepaalde snelheidsverdeeling uitdrukt, geeft BOLTZMANN zijn uitkomst ook dezen vorm, dat een gas door de botsingen altijd van een onwaarschijnlijker in een waarschijnlijker toestand geraakt.

Hier is dus een proces, uit zuiver-mechanische bestanddeelen opgebouwd, dat verandering in één richting vertoont. Dat echter door BOLTZMANN's beschouwingen nog geen geheel bevredigend inzicht verkregen is, en deze tegenstelling als tegenstrijdigheid gevoeld wordt, toonen de bezwaren en twijfelingen aan, die tegen deze beschouwingen ingebracht zijn, zonder ze te weerleggen. Men denkt zich een fiktief stelsel gekonstrueerd, waarin op het oogenblik t_0 alle plaatsen dezelfde, maar alle snelheden juist het tegengestelde zijn van die bij het werkelijke stelsel. Beide stelsels kunnen geheel op dezelfde wijze een gas voorstellen, zonder dat men zien kan, wat het natuurlijke en wat het fiktieve is. Toch zal het fiktieve achtereenvolgens alle toestanden juist zoo doorloopen, als het natuurlijke ze vóór den tijd t_0 gehad heeft, in omgekeerde volgorde; alle botsingen vinden omgekeerd plaats, en het stelsel komt van „waarschijnlijker" in „onwaarschijnlijker" toestand.

BOLTZMANN ontkent, dat hierin een tegenstrijdigheid gelegen is, want het fiktieve stelsel is „*molecular-geordnet*". Dat deze opmerking de moeilijkheid niet wegneemt (door BRILLOUIN is o. a. in een noot bij de Fransche vertaling van BOLTZMANN's Vorlesungen twijfel dienaangaande uitgesproken), zal wel daaraan toegeschreven moeten worden, dat de begrippen „geordend" en „ongeordend" in de molekuulbewegingen moeilijk scherp te definieeren zijn. Men vat de geordendheid wel eens op deze wijze op, dat in het fiktieve stelsel aan elk molekuul zijn toekomstigen weg nauwkeurig is voorgeschreven. Dit is echter niet afdoende. Kent men van het natuurlijke stelsel op het tijdstip t_0 plaatsen en snelheden, zoo is daardoor zoowel voor het eene als voor het andere den toekomstigen weg vooruit te berekenen, dus voor te schrijven, en voor beide op volkomen gelijke wijze.

Beter treedt de ordening in de bewegingen in het fiktieve stelsel in de volgende beschouwing te voorschijn. Neemt men twee molekuulgroepen met snelheidspunten P_1 en P_1', die met elkaar in botsing komen, dan zullen na de botsing de snelheidspunten Q_1 en Q_1', R_1 en R_1', enz. alle op een bol liggen, waarvan de lijn $P_1 P_1'$ een

[1]) Het „snelheidsdiagram" wordt verkregen door de snelheid van elk molekuul door een vector, uit een vast punt getrokken, voor te stellen. Het uiteinde van dezen vector is het „snelheidspunt" van het molekuul.

middellijn is. De plaats van $Q, R, \ldots$ op den bol hangt af van de richting der botsingsvlakken $A, B, \ldots$; bij elk botsingsvlak behoort een bepaalde plaats der snelheidspunten na de botsing, en de laatste liggen overal over den bol verspreid, omdat de eerste allerlei richtingen hebben. Neemt men nu het omgekeerde, fiktieve stelsel, dan komen al deze snelheidspunten in $P_1 P_1'$ terug, omdat bij ieder paar snelheidspunten $Q_1 Q_1', \ldots$ *bepaalde* botsingsvlakken $A, \ldots$ behooren. Bij het fiktieve stelsel is dus een *voorwaarde* gesteld, dat molekulen met bepaalde snelheidspunten niet volgens willekeurig gekozen of toevallige vlakken botsen, maar volgens vlakken, die door de ligging dezer snelheidspunten geheel *bepaald* zijn. Deze voorwaarde mag men een „ordening" der bewegingen noemen.

Intusschen moet hierbij nog iets worden opgemerkt. In het natuurlijke stelsel waren er niet alleen snelheidspunten in $P_1 P_1'$, maar ook op de uiteinden van allerlei andere middellijnen van den bol, $P_2 P_2'$, $P_3 P_3' \ldots$ enz., en ook deze kunnen in dezelfde punten $Q_1 Q_1'$ als $P_1 P_1'$ komen, als maar de botsingsvlakken telkens een geschikte, van A verschillende richting hebben. Wij hebben zoo straks uit alle snelheidspunten en botsingsvlakken al diegenen uitgezocht en afzonderlijk beschouwd, die in het natuurlijke systeem vóór, in het fiktieve ná de botsingen in $P_1 P_1'$ liggen. Evengoed had men echter al diegenen kunnen uitzoeken en afzonderlijk beschouwen, die in het natuurlijke systeem ná, in het fiktieve vóór de botsing in $Q_1 Q_1'$ liggen; bij deze opvatting zou men er toe kunnen komen, het fiktieve stelsel het ongeordende, het natuurlijke het geordende te noemen. Het verschil tusschen beide zou natuurlijk te voorschijn komen, wanneer men op de *aantallen* botsingen lette, waardoor snelheidspunten van $P_1 P_1'$ naar $Q_1 Q'_1$, $R_1 R'_1$ enz. of omgekeerd overgaan. Inderdaad hebben in het natuurlijke stelsel de botsingen een verstrooiende werking, waardoor de verdeeling der snelheidspunten over den bol na de botsing gelijkmatiger en willekeuriger is, dan voor de botsing. In dit opzicht bestaat er een werkelijk onderscheid tusschen het natuurlijke en het fiktieve stelsel, dat in het eerste de verdeeling vóór, in het tweede ná de botsing ongelijkmatiger, minder toevallig is. Het verschil tusschen ongeordend en geordend in de molekuulbewegingen in beide stelsels verschijnt hier als een verschil in graad der ordening.

Het komt mij voor, dat, zoo er dus ook al geen geldige bezwaren tegen de door BOLTZMANN gebruikte benaming ingebracht kunnen worden, toch verdere beschouwingen, die eenig inzicht in deze verschijnselen kunnen geven, niet nutteloos zijn.

3. De ordening der bewegingen, die het onderscheid tusschen het natuurlijke en het fiktieve stelsel uitmaakt, kan alleen te voorschijn treden, wanneer men, zooals in de kinetische gastheorie geschiedt, grootere massa's en middelwaarden beschouwt, waarbij de coordinaten en snelheden als vloeiend varieerende grootheden opgevat worden. Zoolang men de deeltjes ieder afzonderlijk neemt, waarbij coordinaten en snelheden geheel bepaald zijn, komt een onderscheid tusschen natuurlijk en fiktief stelsel niet te voorschijn, en kan het proces niet anders dan volkomen omkeerbaar gezien worden.

Het resultaat van elk der stappen, waaruit het geheele proces is opgebouwd (vrije weg + botsing), wordt bepaald 1ste door de coordinaten en snelheden, 2de door de richting van de botsingsnormaal. In de statistische behandelingswijze der kinetische gastheorie beschouwt men de laatste als een onafhankelijk gegeven, dat dus als door toeval bepaald gedacht wordt; men mag het dan allerlei waarden geven, die volgens toeval, dus regelmatig verspreid zijn, en daardoor komt de verstrooiende, regulariseerende werking der botsingen voor den dag, die het niet-omkeerbare van het proces uitmaakt. In de zuiver mechanische beschouwing, waar men van elk afzonderlijk deeltje den toestand volstrekt bepaald moet aannemen, is het 2de geen onafhankelijk gegeven; in werkelijkheid is de richting van de botsingsnormaal volkomen bepaald door de coordinaten en de snelheden der botsende deeltjes. Hier wordt dus het resultaat geheel bepaald door de coordinaten en snelheden alleen, en het proces moet in deze beschouwingswijze volkomen omkeerbaar worden gevonden.

De vraag, hoe het mogelijk is, dat een proces op twee zoo geheel verschillende wijzen beschouwd kan worden, komt dus neer op de vraag, hoe grootheden, die in werkelijkheid door andere volkomen streng bepaald zijn, toch beschouwd mogen worden als onafhankelijk en toevallig.

Het antwoord moet hierin gezocht worden, dat zeer kleine variaties in de coordinaten en snelheden zeer groote variaties in de richting van de botsingsnormaal bewerken. Denkt men de richtingen gedefinieerd door plaatsen op een boloppervlak met de gemiddelde weglengte als straal, de snelheden gemeten door den weg, in den gemiddelden tijd tusschen twee botsingen afgelegd, en noemt men klein van de eerste orde de verhouding tusschen den straal van een molekuul en de gemiddelde weglengte, dan kan men deze stelling aldus scherper uitdrukken: variaties in coordinaten en snelheden van zekere orde brengen variaties in de richting van de botsingsnormaal van één orde lager; variaties in de richting van de botsingsnormaal geven variaties van dezelfde orde in coordinaten en snelheden na de botsing.

Geeft men aan de coordinaten en snelheden van twee botsende molekulen volstrekt scherpe waarden $x_1\, y_1\, z_1\, x_2\, y_2\, z_2\, u_1\, v_1\, w_1\, u_2\, v_2\, w_2$, dan is de richting van de botsingsnormaal $\lambda\, \mu\, \nu$ volkomen scherp bepaald. Drukt men echter door deze 12 getallen uit, dat deze grootheden liggen tusschen x_1 en $x_1 + dx_1$, enz. . . , w_2 en $w_2 + dw_2$, dus dat de toestand besloten is in een 12-dimensionaal volumeelement *van de 1ste orde*, dan zijn $\lambda\, \mu\, \nu$ volkomen onbepaald. Zoo wordt in de beschouwingen van de kinetische gastheorie gedaan, en daarom is het daar terecht, dat de richting van de botsingsnormaal als door toeval bepaald aangenomen wordt.

Wil men deze richting tot de 1ste orde nauwkeurig kennen, dan moeten de 12 algemeene coordinaten tot de 2de orde bekend zijn. Bepaalt men in dit volumeelement de plaats door nieuwe (2de rangs- zou men ze kunnen noemen) coordinaten $x_1'\, y_1'\, z_1' \ldots . v_2'\, w_2'$, die in dat element over een eindig gebied, b.v. van 0 tot 1 varieeren, dan is de richting $\lambda\, \mu\, \nu$ een functie van deze 2de rangs-coordinaten, en deze bepalen ook de 12 coordinaten en snelheden na de botsing tot de 1ste orde.

Elke botsing, kan men zeggen, geeft een verlaging van de rangorde in de bepaaldheid der algemeene coordinaten; elke botsing geeft een verstrooiing, waardoor de toestand van het stelsel een speelruimte krijgt van één orde lager. Om den toestand (coordinaten en snelheden) na n botsingen nog te kennen (dus tot de 1ste orde minstens) moeten deze grootheden tevoren tot de $(n + 1)$ de orde bekend zijn. Hoe verder de toestand vooruit bekend zal zijn, tot des te hooger orde moet men de gegevens op dit oogenblik kennen; de grens is hier de zuiver-mechanische opvatting, volgens welke de toestand voor altijd bepaald is, doordat de gegevens absoluut nauwkeurig bepaald zijn.

Boltzmann's opmerking, dat bij een omgekeerd-loopend stelsel ook werkelijk eerst een onwaarschijnlijker toestand bereikt wordt, die n.l., waarvan het natuurlijke stelsel uitging, en dat dan van daaruit steeds waarschijnlijker toestanden bereikt worden, sluit deze gedachtengang in zich, dat in den eersten toestand de coordinaten en snelheden tot de $(2n + 1)$ de orde bepaald waren, zoodat terugloopen na het volbrengen van n botsingen den toestand in het oorspronkelijke element van de 1ste orde terugbrengt; daarna ontbreekt dan de bepaaldheid van de botsingsnormaal, zoodat het verdere proces naar de regelen van het toeval opgespoord moet worden. Gedurende het geheele terugloopen is de voorwaarde niet vervuld, waarvan de geldigheid in het bewijs van het H-theorema moet aangenomen worden; hier is dus over het afnemen of toenemen van H niet te beslissen.

Zoodra met het bereiken van den oorspronkelijken toestand de richting van de botsingsnormaal onbepaald wordt, is deze voorwaarde wel vervuld, en van het verdere verloop is met zekerheid te zeggen, dat H moet afnemen.

Hier mag de opmerking plaats vinden, dat wij overal, waar in de natuur kleine variaties in de elementen van uitgang groote eindige veranderingen in de resulteerende elementen teweeg brengen, van toeval spreken, omdat wij de kleine variaties niet kunnen opmerken. Tot zulke gevallen zal b.v. ook overal aanleiding kunnen bestaan, waar cyklische bewegingen voorkomen.

Voor het hier beschouwde bijzondere geval kan het gevonden resultaat aldus uitgedrukt worden: waar in een zeer veelvuldig gelijksoortig voorkomend zuiver-mechanisch omkeerbaar proces gebeurtenissen plaatsvinden, waarbij kleine variaties in de bepalende elementen van uitgang groote variaties in de resulteerende elementen brengen, daar krijgt het totaal-proces de eigenschappen van een niet-omkeerbaar proces.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement 6 (vervolg) der Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden getiteld: Dr. J. E. VERSCHAFFELT. „*Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. VII. *De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met een kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen.*" (4e mededeeling) [1]).

17. *Het α, β-diagram.*

In de vorige mededeelingen zijn, volgens het in den aanhef geschetste plan, de verschillende verschijnselen in de nabijheid van het kritisch punt, bij stoffen met kleine bijmengselen, geheel uitgedrukt met behulp van de α en β en van coëfficiënten, die uit de algemeene empirische gereduceerde toestandsvergelijking kunnen worden afgeleid. Werden tot nog toe kortheidshalve, om niet telkens dezelfde factoren neer te moeten schrijven (zie § 1), in plaats van de differentiaalquotienten der algemeene empirische gereduceerde toestandsvergelijking gebruikt de coëfficiënten k, in welke de m's (zie form. 19) met behulp van α en β worden uitgedrukt, zoo zal ik verder, nu het op numerische waarden aankomt, terugkeeren tot de in vergel. (1) gebruikte differentiaalquotienten der gereduceerde toestandsvergelijking zelf. Het kwam me nu belangrijk voor de verschillende gevallen, die zich

[1]) Zie Versl. Kon. Akad., 28 Juni 1902, 27 Sept. 1902 en 28 Febr. 1903, of Comm. nos. 81 en Supplem. 5.

volgens de door KEESOM (Med. N°. 75) en door mij (loc. cit.) gevonden formules kunnen voordoen bij de onderlinge ligging der verschillende kritische punten, door de numerische waarden van α en β geheel te bepalen; om de uitkomsten van dit onderzoek aanschouwelijk te maken heb ik me voorgesteld in een α, β-diagram de velden, waarbinnen die onderlinge ligging eene bepaalde is, door lijnen van elkander te scheiden, evenals KORTEWEG dit reeds heeft gedaan in een ander (het $\varkappa$, γ)-diagram [1]).

Bij dit onderzoek bleek dat het laatste der acht door KORTEWEG onderscheiden gevallen, waarvan de onbestaanbaarheid alleen in een bijzonder geval door hem werd bewezen, ook in 't algemeen niet bestaat, ten minste voor alle toestandsvergelijkingen die aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoen. Om het onderzoek niet te uitgebreid te maken heb ik alleen de ligging van het plooipunt vergeleken met die van het kritisch punt der zuivere stof, d. w. z. de velden beperkt waarbinnen $T_{xpl} >$ of $< T_k$, $p_{xpl} >$ of $< p_k$ en $v_{xpl} >$ of $< v_k$. Ik heb echter ook bepaald in welk gebied de retrograde condensatie van de eerste of van de tweede soort is; en ten slotte heb ik in het diagram het proefondervindelijk waargenomene aangegeven.

De plooipuntstemperatuur. Volgens form. (59) is de plooipuntstemperatuur van het mengsel hooger of lager dan de kritische temperatuur der zuivere stof, naarmate de uitdrukking

$$\frac{m^2_{01}+RT_k m_{11}}{RT_k m_{11}}\,\alpha = -\frac{m^2_{01}+RT_k m_{11}}{RT_k k_{11}}$$

positief of negatief is; en aangezien k_{11} negatief is, heeft $T_{xpl} - T_k$ hetzelfde teeken als de teller. Nu hebben we, wanneer wij kortheidshalve stellen:

$$\mathfrak{p}_{01} = \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial t},\ \mathfrak{p}_{11} = \frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}\partial t},\ \mathfrak{p}_{21} = \frac{\partial^3 \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}^2 \partial t},\ \ldots\ \mathfrak{p}_{30} = \frac{\partial^3 \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}^3},\ \mathfrak{p}_{40} = \frac{\partial^4 \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}^4},\ \text{enz.}$$

en gemakshalve een index, die betrekking heeft op den kritischen toestand achterwege laten, omdat wij alleen waarden gebruiken, die betrekking hebben op den kritischen toestand,

$$m^2_{01} + RT_k m_{11} = p^2_k\,[(\beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha)^2 - C_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\alpha]\,,\ ^{2})$$

---

[1]) Versl. Kon. Akad., 31 Jan. 1903. De $\varkappa$ en γ hangen trouwens op eenvoudige, lineaire wijze met α en β samen (verg. vorige mededeeling, p. 666).

[2]) Men heeft namelijk (zie form. (19)):

$$m_{01} = p_k(\beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha),\ m_{11} = -\frac{p_k}{v_k}\mathfrak{p}_{11}\,\alpha,\ m_{21} = -\frac{1}{2}\frac{p_k}{v_k^2}[\mathfrak{p}_{21}\,\alpha + \mathfrak{p}_{30}(\alpha-\beta)],\ldots$$

$$m_{30} = \frac{1}{6}\frac{p_k}{v_k^3}\mathfrak{p}_{30},\ m_{40} = \frac{1}{24}\frac{p_k}{v_k^4}\mathfrak{p}_{40},\ \text{enz.};$$

Voor de definitie van C_4 zie KAMERLINGH ONNES (Arch. Néerl. (2), 5, 670, 1901; Comm. no. 66).

zoodat het gebied, waarbinnen $T_{xpl} > T_k$, gescheiden wordt van dat waarbinnen $T_{xpl} < T_k$ door een lijn, waarvan de vergelijking is:

$$(\beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha)^2 - C_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\alpha = 0.$$

Deze lijn, een parabool die op bijgaande plaat [1]) door $bAOb'$ voorgesteld is, komt overeen met de eerste scheidingslijn [2]) van KORTEWEG. Buiten de parabool is $T_{xpl} > T_k$, daarbinnen $T_{xpl} < T_k$.

De plooipuntsdruk. Uit form. (60) vindt men dat $p_{xpl} >$ of $< p_k$ naarmate $\mathfrak{p}_{01}\,(\beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha)^2 >$ of $< C_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\beta$. De vergelijking der scheidingslijn:

$$\mathfrak{p}_{01}\,(\beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha)^2 - C_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\beta = 0,$$

is die van een parabool in de figuur voorgesteld door $cOBc'$. Buiten de parabool is $p_{xpl} > p_k$, daarbinnen $< p_k$.

Het plooipuntsvolumen. Hoe v_{xpl} van α en β afhangt kan men uit form. (61) afleiden; het wordt trouwens uitgedrukt door KEESOM's formule (2c), die ik hier met mijne notaties overneem:

$$v_{xpl} = v_k + v_k(\alpha-\beta)x - \frac{(\beta-\mathfrak{p}_{01}\alpha)v_k x}{C^2_4\mathfrak{p}_{21}\mathfrak{p}_{30}}\,[\mathfrak{p}_{11}(\beta-\mathfrak{p}_{01}\alpha)^2 - C_4\mathfrak{p}_{21}(\beta-\mathfrak{p}_{01}\alpha) - 3C_4\mathfrak{p}^2_{11}\alpha].$$

De scheidingslijn is hier dus:

$$0 = -\mathfrak{p}_{11}(\beta-\mathfrak{p}_{01}\alpha)^2 + C_4\mathfrak{p}_{21}(\beta-\mathfrak{p}_{01}\alpha)^2 + 3C_4\mathfrak{p}^2_{11}\alpha(\beta-\mathfrak{p}_{01}\alpha) + C^2_4\mathfrak{p}_{11}\mathfrak{p}_{30}(\alpha-\beta).$$

Dit is een kromme van den derden graad, evenals de derde scheidingslijn van KORTEWEG, waarmede ze trouwens in dit diagram overeenkomt.

Om het verloop van deze kromme te onderzoeken voer ik, naar het voorbeeld van KORTEWEG, een parameter z in, door te stellen

$$z = \beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha.$$

en vind dat α en β met behulp van dien parameter worden uitgedrukt als volgt:

$$\alpha = \frac{z}{N}\,[-\mathfrak{p}_{11}\,z^2 + C_4\,\mathfrak{p}_{21}\,z - C^2_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\mathfrak{p}_{30}]$$

$$\beta = \frac{z}{N}\,[-\mathfrak{p}_{01}\,\mathfrak{p}_{11}\,z^2 + C_4\,\{\mathfrak{p}_{01}\,\mathfrak{p}_{21} - 3\,\mathfrak{p}^2_{11}\}\,z - C^2_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\mathfrak{p}_{30}],$$

waarbij

$$N = C^2_4\,\mathfrak{p}_{11}\,\mathfrak{p}_{30}\,(\mathfrak{p}_{01} - 1) - 3\,C_4\,\mathfrak{p}^2_{11}\,z.$$

Aangezien α en β eenwaardige functiën zijn van z, snijden alle

[1]) De figuur is geconstrueerd door gebruik te maken van de waarden van $\mathfrak{p}_{21}$, $\mathfrak{p}_{11}$ enz. die in den volgenden paragraaf zullen worden berekend. Ter wille van de duidelijkheid heb ik de α's naar verhouding 5 maal grooter voorgesteld dan de β's.

[2]) Om verwarring te voorkomen gebruik ik hier het woord *scheidingslijn*, in plaats van de uitdrukking *grenslijn* die door KORTEWEG werd gebruikt; het woord *grenslijn* toch heeft in onze beschouwingen een zeer bepaalde beteekenis, nl. die van scheidingslijn tusschen stabiele en labiele toestanden.

lijnen die evenwijdig zijn met de rechte $\beta = \mathfrak{p}_{01}\,\alpha$ (Oa in de figuur) de kromme in één enkel punt op eindigen afstand.

Stellen we

$$z_1 = \frac{C_4 \mathfrak{p}_{00}(\mathfrak{p}_{01}-1)}{3\mathfrak{p}_{11}},\ ^{1)}$$

dan is de rechte $\beta = \mathfrak{p}_{01}\,\alpha + z_1$, in de figuur gestippeld voorgesteld (CD), een asymptoot der cubische kromme. Zij scheidt van elkander twee takken, waarvan de eene ($dGEd'$), boven de asymptoot gelegen, geleverd wordt door waarden van z die grooter zijn dan z_1, de andere ($d''OHFd'''$), beneden de asymptoot, door $z < z_1$.

Behalve voor $z = 0$ wordt α nog nul voor twee andere reëele waarden van z, waarvan de eene positief is, de andere negatief; die positieve wortel noem ik z_2, de negatieve z_3. Evenzoo wordt $\beta = 0$, behalve voor $z = 0$, nog voor twee andere reëele waarden van z, waarvan alweer de eene (z_4) positief, de andere (z_5) negatief is. Men kan bewijzen dat steeds $z_5 > z_3$; wat z_2 en z_4 betreft, daar zijn drie gevallen denkbaar: òf beide zijn grooter dan z_1, en dan is $z_4 > z_2$, òf beide zijn gelijk aan z_1, òf beide zijn kleiner dan z_1, en dan is $z_4 < z_2$. Met de getalwaarden der differentiaalquotienten, die ik straks zal invoeren, is de volgorde der wortels deze:

$$z_4 > z_2 > z_1 > 0 > z_5 > z_3,$$

en daaruit volgt het verloop der cubische kromme zooals in de figuur is voorgesteld [2]).

Men kan er zich gemakkelijk van overtuigen dat $v_{xpl} > v_k$ boven den tak $z > z_1$ en binnen den tak $z < z_1$, terwijl $v_{xpl} < v_k$ in het gebied dat gedeeltelijk tusschen die twee takken ligt, en dat zich verder rechts van beide uitstrekt.

De retrograde condensatie. De retrograde condensatie is van de eerste soort wanneer $v_{Tpl} < v_{Tr}$, en van de tweede wanneer $v_{Tpl} > v_{Tr}$. Volgens form. (41) en (26) is nu $v_{Tpl} > v_{Tr}$ wanneer m_{01} en $m^2_{01} + RT_k m_{11}$ hetzelfde teeken hebben; $m^2_{01} + RT_k m_{11}$ is positief buiten de parabool $bAOb'$ en negatief daarbinnen, terwijl m_{01} positief is boven de rechte Oa en negatief daar beneden. Men heeft dus $v_{Tpl} > v_{Tr}$ en retrograde condensatie van de tweede soort: 1°. binnen de parabool $bAOb'$

---

1) Aangezien $\mathfrak{p}_{01}$ ook gelijk is aan den richtingscoëfficiënt $\left(\frac{dp}{dv}\right)_k$ der raaklijn aan de gereduceerde dampspanningslijn in het kritisch punt, en uit het verloop van die lijn volgt dat $\left(\frac{dp}{d}\right)_k > 1$, zoo is z_1 noodzakelijk positief.

2) Men ziet dat dit verloop volkomen overeenkomt met datgene dat Korteweg, in het $\varkappa$, γ-diagram, uit een bijzondere toestandsvergelijking heeft afgeleid.

en beneden de rechte Oa, 2°. buiten de parabool en boven de rechte; overal elders is $v_{Tpl} < v_{Tr}$ en is de retrograde condensatie van de 1e soort.

Ziehier nu de physische kenmerken der velden waarin de figuur door de beschouwde scheidingslijnen wordt verdeeld:

Veld 1:	$T_{xpl} > T_k$,	$p_{xpl} > p_k$,	$v_{xpl} > v_k$,	$v_{Tpl} > v_{Tr}$,	r. c. II
2:	$T_{xpl} > T_k$,	$p_{xpl} > p_k$,	$v_{xpl} < v_k$,	$v_{Tpl} > v_{Tr}$,	r. c. II
3:	$T_{xpl} > T_k$,	$p_{xpl} > p_k$,	$v_{xpl} < v_k$,	$v_{Tpl} < v_{Tr}$,	r. c. I
4:	$T_{xpl} > T_k$,	$p_{xpl} > p_k$,	$v_{xpl} > v_k$,	$v_{Tpl} < v_{Tr}$,	r. c. I
5:	$T_{xpl} > T_k$,	$p_{xpl} < p_k$,	$v_{xpl} > v_k$,	$v_{Tpl} < v_{Tr}$,	r. c. I
6:	$T_{xpl} < T_k$,	$p_{xpl} < p_k$,	$v_{xpl} > v_k$,	$v_{Tpl} > v_{Tr}$,	r. c. II
7:	$T_{xpl} < T_k$,	$p_{xpl} < p_k$,	$v_{xpl} > v_k$,	$v_{Tpl} < v_{Tr}$,	r. c. I
8:	$T_{xpl} < T_k$,	$p_{xpl} < p_k$,	$v_{xpl} < v_k$,	$v_{Tpl} < v_{Tr}$,	r. c. I
9:	$T_{xpl} < T_k$,	$p_{xpl} > p_k$,	$v_{xpl} < v_k$,	$v_{Tpl} < v_{Tr}$,	r. c. I

Men ziet ook dat de figuren 1 en 2 van de plaat, behoorende bij de eerste mededeeling (Comm. no. 81), betrekking hebben op punten gelegen in het gedeelte rechts van de β-as der velden 1 en 2; de fig. 3 en 4 op dezelfde velden links van de β-as; de fig. 5 en 6 op de velden 7, 8 en 9; de fig. 7 en 8 op dat gedeelte van de velden 3, 4 en 5 dat rechts van de β-as ligt; de fig. 9 en 10 op dezelfde velden links van de β-as; en eindelijk de fig. 11 en 12 op veld 6.

Op de figuur heb ik drie punten P, Q en R geteekend, waarvan het eerste betrekking heeft op koolzuur met kleine hoeveelheden waterstof ($\alpha = -1.17$, $\beta = -1,62$), het tweede op koolzuur met kleine hoeveelheden chloormethyl ($\alpha = 0,378$, $\beta = 0,088$) en het derde op chloormethyl met kleine hoeveelheden koolzuur ($\alpha = -0,221$, $\beta = 0,281$). Volgens de ligging van P, nl. in veld 2, moest $T_{xpl} > T_k$, terwijl de waarneming leerde dat $T_{xpl} < T_k$; dit is een afwijking waarop reeds vroeger [1]) werd gewezen. Bovendien wijst de ligging van P in het veld 2 op een isothermennet der mengsels zooals voorgesteld in fig. 1 en 2 der eerste mededeeling, terwijl dit isothermennet in werkelijkheid overeenkomt met fig. 5 en 6, d. w. z. met een der velden 7, 8 of 9. Nu ligt het punt P vrij dicht bij de grens van veld 9, zoodat het mogelijk is dat, door een nauwkeuriger bepaling van α en β, het punt P zou worden verplaatst binnen dat veld 9, waar het werkelijk behoorde te liggen, volgens de waargenomen plooipuntselementen en de kenmerken van dit veld, indien ten minste de wet der overeenstemmende toestanden mag worden toegepast.

[1]) Zie 2e mededeeling, p. 334.

Wat de punten Q en R betreft, voor zoover dat met zekerheid bekend is, liggen ze in het juiste veld [1]).

De rechte lijn $\beta = \mathfrak{p}_{01}\,\alpha$ komt overeen met de tweede scheidingslijn van KORTEWEG. Deze wordt immers bepaald door de omstandigheid, dat langs de connodale lijn $\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl} = 0$; nu vindt men uit de formules (37), (41) en (26):

$$\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl} = -\frac{2m_{30}RT_k}{m^2_{01}+RT_k m_{11}}(v_{Tpl} - v_{Tr}) = \frac{m_{01}}{RT_k}x_{Tpl},$$

zoodat $\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl}$ nul wordt met m_{01}. Boven de rechte lijn Oa is $\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl}$ dus positief, daaronder negatief, en daaruit volgt, in verband met het voorgaande, dat het achtste geval van KORTEWEG:

$$T_{xpl} < T_k\ ,\ v_{xpl} < v_k \text{ en } \left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl} < 0$$

ook in 't algemeen ontbreekt.

Het is trouwens gemakkelijk daarvan een rechtstreeksch bewijs te leveren. Aangezien m_{01} negatief moet zijn, stel ik $\beta = \mathfrak{p}_{01}\,\alpha - r^2$; verder vereischt $T_{xpl} < T_k$ dat $(\beta - \mathfrak{p}_{01}\,\alpha)^2 = C\,\mathfrak{p}_{11}\,\alpha - s^2$. We kunnen dus schrijven: $\alpha = \frac{r^4+s^2}{C_4\mathfrak{p}_{11}}$ en

$$v_{xpl} = v_k - v_k(\mathfrak{p}_{01}-1)\frac{r^4+s^2}{C_4\,\mathfrak{p}_{11}}x + r^2 v_k x + \frac{r^2 v_k x}{C^2_4\mathfrak{p}_{11}\mathfrak{p}_{30}}[C_4\mathfrak{p}_{21}r^2 - \mathfrak{p}_{11}(3s^2+2r^4)],$$

zoodat alle termen van v_{xpl} positief zijn. Men ziet dus dat, wanneer $T_{xpl} < T_k$ en $\left(\frac{dx}{dv}\right)_{pl} < 0$, $v_{xpl} < v_k$ een onmogelijkheid is.

18. *De getalwaarde der gereduceerde differentiaalquotienten.*

Om die getalwaarde te vinden, heb ik eerst getracht die langs graphischen weg, rechtstreeksch uit de waarnemingen af te leiden; maar toen ik er niet in slaagde voor de hoogere differentiaalquotienten ($\mathfrak{p}_{21}$, $\mathfrak{p}_{30}$, $\mathfrak{p}_{40}$ enz.) eenigszins betrouwbare waarden te vinden, heb ik gebruik moeten maken van formules waardoor de waar-

[1]) Het verdient opmerking dat een verkeerde ligging der punten Q en R, tengevolge van een onnauwkeurige kennis der α en β, veel minder opvallend zou zijn dan van het punt P; want, gesteld dat Q in het nabijgelegen veld 4 moest geplaatst zijn, dan zou dat alleen hieraan te herkennen zijn dat $v_{xpl} - v_k$ een verkeerd teeken zou hebben, en hoe het met dat teeken gesteld is, bij mengsels van koolzuur en chloormethyl, is niet met zekerheid bekend. Hetzelfde geldt voor R, wanneer dit punt moest liggen in een der naburige velden 8 of 7.

nemingen op bevredigende wijze werden weergegeven. De reeksontwikkelingen van KAMERLINGH ONNES [1]) zijn daarvoor zeker het meest geschikt, hoewel zij juist in de nabijheid van het kritisch punt, waar ze hier toegepast moeten worden, vrij belangrijk van de waarnemingen afwijken. [2]) De langs dien weg berekende waarden der differentiaalquotienten, vooral der hoogere, mogen dus slechts als benaderde waarden worden beschouwd.

Met behulp van de, uit AMAGAT's waarnemingen omtrent koolzuur berekende, temperatuurcoëfficiënten van gereduceerde viriaalcoëfficiënten, door V. *s.* 1 gekenmerkt, [3]) vind ik voor die viriaalcoëfficiënten ($\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{B}_1$, enz.) en hun eersten differentiaalquotient naar de temperatuur ($\mathfrak{A}'_1$, $\mathfrak{B}'_1$ enz.) in het kritisch punt ($t = 1$),

$$\mathfrak{A}_1 = +\ 366{,}25 \times 10^{-5} \qquad \mathfrak{A}'_1 = +\ 366{,}25 \times 10^{-5}$$
$$\mathfrak{B}_1 = -\ 471{,}614 \times 10^{-8} \qquad \mathfrak{B}'_1 = +\ 662{,}387 \times 10^{-8}$$
$$\mathfrak{C}_1 = +\ 233{,}300 \times 10^{-11} \qquad \mathfrak{C}'_1 = -\ 355{,}774 \times 10^{-11}$$
$$\mathfrak{D}_1 = -\ 360{,}485 \times 10^{-18} \qquad \mathfrak{D}'_1 = +\ 789{,}380 \times 10^{-18}$$
$$\mathfrak{E}_1 = +\ 683{,}07 \times 10^{-25} \qquad \mathfrak{E}'_1 = +\ 346{,}72 \times 10^{-25}$$
$$\mathfrak{F}_1 = -\ 90{,}14 \times 10^{-32} \qquad \mathfrak{F}'_1 = -\ 698{,}82 \times 10^{-32}$$

Neemt men verder $\lambda = 0{,}00102$ (berekend uit $T_k = 304{,}45$, $p_k = 72{,}9$ en $v_k = 0{,}00424$, dan vindt men, in 't kritisch punt:

$\mathfrak{p}_{00} = 0{,}98833$, $\mathfrak{p}_{10} = 0{,}10305$, $\mathfrak{p}_{20} = -0{,}16831$, $\mathfrak{p}_{30} = -\ 5{,}30648$,
$\mathfrak{p}_{40} = 75{,}79292$, $\mathfrak{p}_{01} = 7{,}34410$, $\mathfrak{p}_{11} = -9{,}99986$, $\mathfrak{p}_{21} = 27{,}76382$, enz.

De waarden van $\mathfrak{p}_{00}$, $\mathfrak{p}_{10}$ en $\mathfrak{p}_{20}$ moesten respectievelijk gelijk zijn aan 1, 0 en 0; de vrij groote afwijking der twee laatste differentiaalquotienten bewijst dat de gebruikte reeksontwikkelingen het verloop der isothermen in de nabijheid van het kritisch punt niet zoo juist weergeven als wenschelijk was [4]). Daaruit volgt dat de hier berekende waarden der andere differentiaalquotienten niet zeer nauwkeurig kunnen wezen, en vermoedelijk wordt die onzekerheid met de orde der differentiaalquotienten hoe langer hoe grooter.

---

[1]) Versl Kon. Akad. v. Wet., 29 Juni 1901, Comm. N°. 71, en Arch. Néerl. (2), 6, 874, 1901, Comm. N°. 74.

[2]) Zie Arch. Néerl., loc. cit. p. 887. Ik heb vroeger parabolische formules gegeven (Versl. Kon. Akad. v. Wet., 31 Maart 1900, Comm. N°. 55, en Arch. Néerl. (2), 6, 650, 1901) die de waarnemingen juist in de nabijheid van het kritisch punt zeer goed voorstellen. Die formules zijn evenwel met onze beschouwingen onvereenigbaar, aangezien ze voor hoogere differentiaalquotienten geen eindige waarde opleveren.

[3]) Comm. N°. 74, p. 12.

[4]) Omtrent de oorzaak van die onnauwkeurigheid en de mogelijkheid die te verbeteren is nog een nieuwe mededeeling van KAMERLINGH ONNES te verwachten (zie Comm. no. 74, p. 15).

Als *benaderde* waarden der gereduceerde differentiaalquotienten, in het kritisch punt, neem ik nu aan:

$\mathfrak{p}_{30} = -5{,}3$, $\mathfrak{p}_{40} = 76$, $\mathfrak{p}_{01} = 7{,}3$, $\mathfrak{p}_{11} = -10$, $\mathfrak{p}_{21} = 28$, terwijl $C_4 = 3{,}6$.[2])

Volgens de oorspronkelijke (gereduceerde) toestandsvergelijking van VAN DER WAALS:

$$\mathfrak{p} = \frac{8t}{3\mathfrak{v}-1} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2},$$

zou men hebben

$$\mathfrak{p}_{30} = -9\,,\ \mathfrak{p}_{40} = 126\,,\ \mathfrak{p}_{01} = 4\,,\ \mathfrak{p}_{11} = -6\,,\ \mathfrak{p}_{21} = 18,\ C_4 = \frac{8}{3} = 2{,}7;\text{[3])}$$

en volgens deze gewijzigde:

$$\mathfrak{p} = \frac{8t}{3\mathfrak{v}-1} - \frac{3e^{1-t}}{\mathfrak{v}^2}:$$

$$\mathfrak{p}_{30} = -9\,,\ \mathfrak{p}_{40} = 126\,,\ \mathfrak{p}_{01} = 7\,,\ \mathfrak{p}_{11} = -12\,,\ \mathfrak{p}_{21} = 36\,,\ C_4 = 2{,}7.$$

Ik wil ten slotte nog de gevonden getalwaarde der differentiaalquotienten in de formules (9) en (10) substitueeren, en de uitkomst met de waarnemingen vergelijken.

Form. (9) geeft:

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1) = \sqrt{6\frac{\mathfrak{p}_{11}}{\mathfrak{p}_{30}}(1-t)} = 3{,}37\sqrt{1-t}$$

en form. (10):

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{v}_2 + \mathfrak{v}_1) - 1 = -\frac{1}{\mathfrak{p}_{30}}\left[\mathfrak{p}_{21} - \frac{3}{5}\frac{\mathfrak{p}_{11}\mathfrak{p}_{40}}{\mathfrak{p}_{30}}\right](1-t) = 10{,}9\,(1-t).$$

Om nu deze uitkomsten met de parabolische formules van MATHIAS[3]) te kunnen vergelijken, moet ik daaruit eerst formules afleiden voor de gereduceerde dichtheden der coëxisteerende phasen; die gereduceerde dichtheden door $\mathfrak{d}_1$ en $\mathfrak{d}_2$ voorstellende vind ik, volgens een reeds vroeger gebruikte transformatie:[4])

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{d}_1 - \mathfrak{d}_2) = 3{,}37\sqrt{1-t}$$

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{d}_1 + \mathfrak{d}_2) - 1 = (\overline{3{,}37}^2 - 10{,}9)(1-t) = 0{,}5\,(1-t).$$

---

[1]) KEESOM geeft op (Comm. no. 75, p. 9 en 10) $C_4 = 3{,}45$, $\mathfrak{p}_{01} = 7$, $\mathfrak{p}_{11} = -9{,}3$.

[2]) Men ziet dat deze waarden reeds vrij goed met de eersten overeenkomen; het is dus niet te verwonderen dat er zoo'n groote overeenkomst bestaat tusschen den vorm van de door mij gevonden scheidingslijnen en die van KORTEWEG, waaraan immers die oorspronkelijke vergelijking van VAN DER WAALS ten grondslag ligt.

[3]) Journ. d. Phys., (3), 1, 53, 1892. Ann. d. Toulouse, V.

[4]) Versl. Kon. Akad., 27 Juni 1896; Comm. no. 28, p. 12. Nauwkeuriger heeft men

$$\varrho = \frac{1}{v_k + \Phi \pm \varphi} = \frac{1}{v_k} \mp \frac{\varphi}{v_k^2} + \frac{1}{v_k^2}(\varphi^2 - \Phi)$$

J. E. VERSCHAFF
van het ψ-vla
hoeveelheid va

In de laatste formule is de coëfficiënt 0,5 evenwel vrij onzeker.

Nu geeft MATHIAS, volgens de waarnemingen van CAILLETET en MATHIAS, voor den vloeistoftak:

$$\mathfrak{d}_1 = 1 - 2{,}47\,(1 - t) + 4{,}09\,\sqrt{1 - t},$$

en voor den damptak

$$\mathfrak{d}_2 = 1 + 2{,}98\,(1 - t) - 3{,}37\,\sqrt{1 - t}.$$

Volgens deze formules zouden dus de twee takken der grenslijn aan verschillende parabolen toebehooren. De coëfficiënt van $\sqrt{1 - t}$ voor den damptak komt volmaakt met den berekenden overeen, en dat MATHIAS voor dienzelfden coëfficiënt bij den vloeistoftak een grootere waarde heeft gevonden, is zeker wel toe te schrijven aan de onzekerheid der toen bestaande gegevens daaromtrent. Verwaarloozen we dit verschil, dan geven de formules van MATHIAS:

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{d}_1 + \mathfrak{d}_2) - 1 = 0{,}25\,(1 - \quad),$$

in voldoende overeenstemming met den coëfficiënt 0,858 dien hij later uit de waarnemingen van AMAGAT heeft afgeleid. De zooeven gevonden waarde 0,5 komt daarmede ook op bevredigende wijze overeen.

De Secretaris biedt namens den Heer HUBRECHT voor de werken der Akademie een verhandeling aan van den Heer H. F. NIERSTRASZ, getiteld: „Das Herz der Solenogastren." De Voorzitter stelt deze verhandeling in handen van de Heeren HUBRECHT en HOFFMANN om hierover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

[1]) Journ. d. Phys., (3), 2, 5, 1893. Ann. d. Toulouse. VI.

(11 Juni 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 27 Juni 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 80.

Mededeeling over de toekenning der BUYS BALLOT-medaille, p. 80.

Verslag van de Heeren HUBRECHT en HOFFMANN over eene verhandeling van den Heer H. F. NIERSTRASZ, getiteld: „Das Herz der Solenogastren", p. 81.

J. D. VAN DER WAALS: „De vloeistoftoestand en de toestandsvergelijking", p. 82.

C. A. J. A. OUDEMANS en C. J. KONING: „Over eene nog onbekende voor de tabakscultuur verderfelijke Sclerotinia (Sclerotinia Nicotianae OUD. et KONING). Naschrift. p. 110. (Met één plaat).

J. M. VAN BEMMELEN: „Absorbtieverbindingen ingeval zij tot eene chemische verbinding of eene oplossing kunnen overgaan", p. 111.

W. EINTHOVEN: „De snaargalvanometer en het menschelijk electrocardiogram", p. 122. (Met 2 platen).

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „Onderzoek omtrent de fouten der Maanstafels van HANSEN-NEWCOMB in de jaren 1895—1902", p. 131.

A. GORTER: „De oorzaak van den slaap". (Aangeboden door den Heer C. WINKLER), p. 148.

C. A. LOBRY DE BRUYN en C. L. JUNGIUS: „De toestand van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing", p. 153.

C. A. LOBRY DE BRUYN en C. L. JUNGIUS: „Het geleidingsvermogen van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing", p. 156.

C. A. LOBRY DE BRUYN: „Voeren de jonen gedurende de electrolyse het oplosmiddel mede?" p. 159.

C. L. JUNGIUS: „De wederzijdsche omzetting der twee stereoisomere methyl-*d*-glucosiden". (Aangeboden door den Heer C. A. LOBRY DE BRUYN), p. 161.

S. TYMSTRA BZN.: „De electrolytische geleidbaarheid van oplossingen van natrium in mengsels van aethyl- of methylalcohol + water". (Aangeboden door den Heer C. A. LOBRY DE BRUYN), p. 166. (Met één plaat).

J. J. VAN LAAR: „De mogelijke vormen der smeltlijn bij binaire mengsels van isomorphe stoffen". (Aangeboden door den Heer H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 169. (Met één plaat).

EUG. DUBOIS: „Feiten ter opsporing van de bewegingsrichting en den oorsprong van het grondwater onzer zeeprovinciën". (Aangeboden door den Heer H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 187.

H. KAMERLINGH ONNES en W. HEUSE: „Over het meten van zeer lage temperaturen. V. De uitzettingscoëfficient van Jena- en Thuringerglas tusschen +16°—182°", p. 212. (Met één plaat).

H. KAMERLINGH ONNES en H. HAPPEL: „De voorstelling van de continuiteit van den vloeibaren en gasvormigen toestand eenerzijds en de verschillende vaste aggregaatstoestanden anderzijds door het Entropie-volume-energievlak van GIBBS", p. 223. (Met 4 platen).

H. KAMERLINGH ONNES: „Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. VI. De chloormethylcirculatie", p. 247. (Met 2 platen).

H. A. LORENTZ: „De absorptie en emissie der metalen" (Vervolg), p. 258.

Uittreksel uit het Verslag van de Commissie voor de toewijzing der BUYS BALLOT-medaille, p. 258.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer HOOGEWERFF heeft bericht gezonden, dat hij verhinderd is, de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Circulaire van de American Chemical Society bericht gevend dat de 28ste algemeene vergadering zal gehouden worden te Cleveland, Ohio 29 en 30 Juni a.s.

2°. Circulaire van het 9de Congrès géologique international van 20—27 Augustus a.s. te Weenen te houden.
Beide circulaires worden voor kennisgeving aangenomen.

3°. Bericht van het overlijden van den Heer L. CREMONA te Rome op 10 Juni l.l.

4°. Bericht van het overlijden van den Heer C. GEGENBAUR te Heidelberg op 14 Juni l.l.
De Voorzitter wijst er op dat de Akademie, na de vele verliezen die zij in den laatsten tijd al heeft geleden, wederom het verlies van twee buitenlandsche Leden heeft te betreuren. Hij herinnert verder aan de hooge plaats die beide geleerden in de wetenschap innamen, de eerste door zijn werken op wiskundig gebied, de tweede door zijn baanbrekenden arbeid op het gebied der vergelijkende anatomie.
Beide berichten zijn met een brief van rouwbeklag beantwoord.

De Voorzitter deelt mede, dat in de vooraf gehouden buitengewone vergadering is besloten, afwijkende van hetgeen anders gewoonte was, de BUYS BALLOT-medaille aan twee geleerden gezamentlijk toe te kennen en wel aan de Heeren RICHARD ASSMANN, Directeur en ARTHUR BERNOS vaste medewerker van het Aëronautisch Observatorium te Tegel (bij Berlijn) wegens de groote verdienste die zij hebben verworven, door de bewerking der Verslagen van dat Laboratorium en het deelnemen aan de tochten die er van uitgingen. De gouden medaille zal aan beide geleerden gezamenlijk worden verleend, terwijl aan ieder afzonderlijk een exemplaar in brons zal worden uitgereikt.

Dierkunde. — De Heer HUBRECHT brengt, ook namens den Heer HOFFMANN, het volgende verslag uit over een in hunne handen gestelde verhandeling van Dr. H. F. NIERSTRASZ getiteld: „*Das Herz der Solenogastren.*"

Deze verhandeling, met talrijke figuren die op een drietal platen vereenigd kunnen worden, maakt den indruk degelijk werk te zijn. Door de reeds van schrijver's hand verschenen bewerking der Solenogastren van de Siboga-expeditie kunnen wij ons overtuigd houden, dat hier een rijk materiaal de basis geweest is, waarop ook dit onderzoek over het hart dier zoo belangrijke primitieve Mollusken is opgetrokken. En juist het hart dezer dieren was tot nog toe voor verschillende waarnemers een raadsel en een struikelblok. Het is uitermate verschillend van bouw. Slechts in een enkel geval van boven geheel gesloten en vrij in het pericardium liggend (Chaetoderma), vertoont het in de meeste andere gevallen aan zijne bovenzijde directen samenhang met het haemocoel. Terwijl verder bij sommigen een duidelijk atrium van eene ventrikel-ruimte te scheiden is en deze beiden met elkander in directe communicatie staan, ontbreekt weder bij anderen deze samenhang en zijn bij nog anderen slechts zwakke sporen van beiden aanwezig.

De schrijver heeft al deze uiteenloopende afwijkingen onder één gezichtspunt weten te brengen en is er, naar het ons voorkomt, op zeer gelukkige wijze in geslaagd om eene aannemelijke voorstelling te ontwerpen, hoe het molluskenhart gaandeweg zijn oorsprong gevonden heeft.

Het blijkt dat de wanden van die afdeeling van het coeloom die bij deze dieren pericardium genoemd wordt — ook wanneer daarbinnen nog geen hart wordt aangetroffen — bij de vorming van het hart een groote rol spelen. Deelen van den wand nemen gootvorm aan en bij gelijktijdige plaatselijke ontwikkeling van spierfibrillen kan alzoo *buiten* en *boven* het pericardium het ontstaan van een vloeistofstroom in het haemocoel worden bevorderd.

Gaandeweg vormen deze gootvormige geleidingsbanen holten, die ten deele in den dorsalen wand van het pericardium naar binnen puilen om eindelijk als atrium en ventrikel de verdere differentiaties te ondergaan, die tot het mollusken-hart met zijn dubbele of enkele voorkamer kunnen voeren.

Op grond van een en ander achten wij dit degelijke opstel met zijne talrijke, zeer betrouwbare en scherp uitgevoerde teekeningen ten volle een plaats waardig in de Verhandelingen onzer Akademie.

HUBRECHT.
C. K. HOFFMANN.

De conclusie van het verslag om deze verhandeling op te nemen in de werken der Akademie, wordt goedgekeurd.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS doet eene mededeeling over: „*De vloeistoftoestand en de toestandsvergelijking*".

(Medegedeeld in de vergaderingen van 30 Mei en 27 Juni 1903).

Herhaaldelijk is aangetoond, dat de toestandsvergelijking, wanneer men daarin a en b standvastig houdt, zij moge dan kwalitatief den gang der verschijnselen aangeven, in vele gevallen niet in staat is numeriek juiste uitkomsten te leveren. In het bijzonder heeft DANIEL BERTHELOT door de toestandsvergelijking te toetsen aan de experimenteele onderzoekingen van AMAGAT in het licht gesteld, dat sommige lijnen in het isothermennet, bijv. die welke de punten aangeeft, waarvoor pv een minimum waarde heeft, en andere soortgelijke lijnen, wel in haar algemeenen gang door de toestandsvergelijking juist worden voorspeld, maar dat toch de werkelijke stand dier lijnen, zooals deze uit AMAGAT's onderzoekingen blijkt, vrij groote verschillen vertoont met den loop dier lijnen, wanneer die uit de toestandsvergelijking wordt afgeleid.

Deze omstandigheid heeft ertoe geleid om de grootheden a en b, als functiën van temperatuur en volume te beschouwen. Reeds CLAUSIUS heeft voor de grootheid a zulk een wijziging voorgesteld en schrijft bij koolzuur niet a standvastig, maar vermenigvuldigt ze met $\frac{273}{T}$. Vooral met het oog op den gang van de spanning van den verzadigden damp schijnt zulk een wijziging noodzakelijk.

Ik zelf heb trouwens van den beginne af duidelijk in het licht gesteld dat, al moge waarschijnlijk a standvastig zijn, met de grootheid b dit niet het geval kan zijn. Een van de omstandigheden die ik meende langs theoretischen weg en door middel van vergelijking met de proeven van ANDREWS het zekerste te hebben aangetoond was, dat de grootheid b met verkleining van het volume zou moeten afnemen. Zoo berekende ik voor de waarde van b bij koolzuur in gastoestand bij 13°1 de waarde 0,00242 en in vloeistof-toestand een waarde dalende tot 0,001565. Maar daar de wet van variabiliteit van b niet bekend was, heb ik wel dikwijls moeten handelen alsof b standvastig was. In de volgende bladzijden wensch ik aan te toonen, dat als men blijft bij de onderstellingen, die ik van den beginne af heb aangenomen, n.l. a standvastig en b varieerende met het volume, de groote verschillen grootendeels verdwijnen, en dat reeds nu een zoodanige wet van afhankelijkheid van b met het volume kan aangenomen worden, dat zelfs voor den vloeistoftoestand bij lage temperaturen in vele gevallen numeriek juiste gegevens kunnen berekend worden.

Beginnen wij daartoe met de berekening van de spanning van den verzadigden damp boven vloeistoffen van lage temperatuur. Uit de voorwaarden voor coëxistentie bij een enkele stof, n.l. p en T en de thermodynamische potentiaal voor beide phasen gelijk, volgt:

$$\left(pv - \int p dv\right)_1 = \left(pv - \int p dv\right)_2$$

of

$$\left(pv - \frac{a}{v} - RT \int \frac{dv}{v-b}\right)_1 = \left(pv - \frac{a}{v} - RT \int \frac{dv}{v-b}\right)_2.$$

Stellen wij b standvastig, en dus niet afhangende van het volume, dan verkrijgt de laatste vergelijking den bekenden vorm:

$$\left[pv - \frac{a}{v} - RT \log (v-b)\right]_1 = \left[pv - \frac{a}{v} - RT \log (v-b)\right]_2.$$

Deze vergelijking is eigenlijk niet rechtstreeks bestemd ter berekening van den coëxistentiedruk, maar moet beschouwd worden als een betrekking te geven tusschen de specifieke volumes en dus ook tusschen de dichtheden der coëxisteerende phasen. Bij lage temperaturen, wanneer de dampphase, welke wij door den index 2 hebben aangeduid, echter verdund is, en geacht kan worden niet noemenswaard van de gaswetten af te wijken, wordt zij wel geschikt ter berekening van den druk van den verzadigden damp. Dan neemt zij den volgenden vorm aan:

$$pv_1 - \frac{a}{v_1} - RT \log (v_1 - b) - RT = RT \log \frac{p}{RT}.$$

Achtereenvolgende herleidingen, welke duidelijk genoeg zijn om niet afzonderlijk te behoeven genoemd te worden, geven

$$pv_1 - \frac{a}{b} + \frac{a(v_1-b)}{bv_1} - \left(p + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b) = RT \log \frac{p(v_1-b)}{RT}$$

$$pb - \frac{a}{b} + \frac{a}{v_1^2 b}(v_1-b)^2 = RT \log \frac{p}{p + \frac{a}{v_1^2}}$$

$$pb - \frac{a}{b} + \frac{v_1-b}{b}[RT - p(v_1-b)] = RT \log \frac{p}{p + \frac{a}{v_1^2}}$$

$$\frac{-p\frac{v_1(v_1-2b)}{b} - \frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1-b}{b} = \log \frac{p}{p + \frac{a}{v_1^2}}$$

Nu kan onvoorwaardelijk p verwaarloosd worden tegenover $\frac{a}{v_1^2}$. Laat p zelfs één Atmosfeer zijn, dan is de waarde toch zeker kleiner dan $\frac{1}{1000}$ gedeelte van $\frac{a}{v_1^2}$. Evenzoo kan onvoorwaardelijk $p\,\frac{v(v-2b)}{b}$ verwaarloosd worden tegenover $\frac{a}{b}$, of $pv_1(v_1-2b)$ tegenover a; en wel om dezelfde reden, want $\frac{a}{v_1(2b-v_1)}$ is van dezelfde orde van grootheid als $\frac{a}{v_1^2}$.

Zoo vereenvoudigt zich dus de vergelijking tot:

$$\log \frac{p}{\frac{a}{v_1^2}} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1-b}{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Voor het limietgeval als $v_1 = b$ kan gesteld worden, verkrijgen wij:

$$\log \frac{p}{\frac{a}{b^2}} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT}.$$

Voeren wij de kritische grootheden in, nl.:

$$p^k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \text{ en } RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b},$$

dan wordt de vergelijking ter berekening van p:

$$-\log \frac{p}{p_k} = \frac{27}{8}\frac{T_k}{T} - \log 27$$

of, daar $\log 27 = 3{,}3$ is en dus bijna gelijkgesteld kan worden aan $\frac{27}{8}$ met groote benadering:

$$-\log \frac{p}{p_k} = 3{,}375\,\frac{T_k-T}{T}.$$

Deze laatste betrekking is op weinig na gelijk aan die welke door KAMERLINGH ONNES langs grafischen weg is afgeleid uit de toestandsvergelijking met a en b constant nl.

$$-\log \frac{p}{p_k} = 3{,}4\left(\frac{T_k-T}{T}\right)$$

[illegible] als bij benadering geldig tot aan de kritische temperatuur, [illegible] kan afgeleid worden voor lage temperaturen.

[illegible] pag. [illegible]

Voeren wij in vergelijking (1) niet onmiddellijk in $v_1 = b$, dan kunnen wij ze aldus schrijven:

$$log \frac{p}{\frac{a}{b^2}\left(\frac{b}{v_1}\right)^2} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1 - b}{b}$$

of

$$log \frac{p}{\frac{a}{b^2}} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT} + \frac{v_1 - b}{b} - 2\, log \frac{v_1}{b}.$$

Voor waarden van v_1, welke slechts weinig grooter zijn dan b, kan voor $log \frac{v_1}{b}$ geschreven worden $\frac{v_1 - b}{b}$ en verkrijgen wij dus:

$$- log \frac{p}{p_k} = \frac{27}{8} \frac{T_k}{T} + \frac{v_1 - b}{b} - log\, 27$$

De waarde van $\frac{v_1 - b}{b}$ is met de temperatuur veranderlijk en is eerst gelijk 0 bij $T = 0°$. Zij kan berekend worden uit:

$$\frac{a}{v_1^2}(v_1 - b) = RT.$$

Deze laatste vergelijking kan aldus geschreven worden:

$$\frac{8}{27} \frac{T}{T_k} = \frac{\left(\frac{v_1}{b} - 1\right)}{\left(\frac{v_1}{b}\right)^2},$$

De waarde van $\frac{v_1 - b}{b} = \frac{1}{5}$ zou gelden voor $\frac{T}{T_k} = \frac{15}{32}$ terwijl $\frac{v_1 - b}{b} = \frac{1}{4}$ geldt voor $\frac{T}{T_k} = 0{,}54$. Voor $\frac{T}{T_k} = \frac{1}{2}$ is de waarde van $\frac{v_1 - b}{b}$ gelijk aan 0,2125. Daar de grootheid $\frac{v_1 - b}{b}$ met de temperatuur verandert, geeft de term $\frac{27}{8} \frac{T}{T_k}$ niet de geheele verandering van p met de temperatuur aan, maar het verschil is gering. Wij zouden uit de bovenstaande vergelijkingen de waarde van

$$\frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$$

kunnen berekenen, maar het is eenvoudiger deze grootheid te berekenen uit de vergelijking:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T.$$

Voor coëxisteerende phasen wordt deze betrekking:

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1}$$

of

$$T\frac{dp}{dT} - p = \frac{\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}}{v_2 - v_1} = \frac{a}{v_1 v_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Bij lage temperaturen voert dit tot:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1 = \frac{\frac{a}{v_1}}{RT} = \frac{\frac{a}{b}}{RT} - \frac{\frac{a(v_1 - b)}{v_1 b}}{RT}$$

of

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1 = \frac{\frac{a}{b}}{RT} - \frac{v_1}{b}$$

of

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{27}{8}\frac{T_k}{T} - \frac{v_1 - b}{b}.$$

Vergelijking (2) voert bij $T = T_k$ tot

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 4,$$

zoodat de coëfficient, waarmede $\frac{T_k}{T}$ moet vermenigvuldigd worden om de waarde van $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ te vinden, bij de hoogste temperatuur, welke bij de spanningslijn voorkomt, niet veel verschilt van die voor de laagste temperaturen, waarbij de vloeistof noch bestaan kan, zonder in den vasten toestand over te gaan.

Hier hebben wij een der sprekende voorbeelden, hoe de toestandsvergelijking met standvastige a en b, den algemeenen gang van een grootheid kan aangeven, zooals die in werkelijkheid ook gevonden wordt, terwijl de numerieke waarde veel verschillen kan. Want de werkelijke gang van de dampspanning wordt inderdaad ten minste approximatief voorgesteld door de formule:

$$-\log\frac{p}{p_k} = f'\frac{T_k - T}{T},$$

maar de waarde van f' is niet 4 of iets daar beneden — maar voor

zeer veel stoffen wordt een getal gevonden, dat niet ver van 7 is verwijderd.

Voor ik hierop verder inga, zullen wij nog de waarde van eenige andere grootheden berekenen, zooals die voor den vloeistoftoestand bij lage temperaturen uit de toestandsvergelijking volgt, als men daarin a en b standvastig houdt.

Nemen wij weder p zoo klein, dat geschreven kan worden:

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT,$$

dan leiden wij daaruit af:

$$1 = \left(\frac{T}{v}\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} \times \left\{\frac{v}{v-b} - 2\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Voor $\frac{T}{T_k} = 0{,}585$ (Ether bij 0°) is $\frac{v}{v-b}$ gelijk 4,7, gelijk uit

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_k} = \frac{\left(\frac{v}{b} - 1\right)}{\left(\frac{v}{b}\right)^2}$$

kan gevonden worden. Met deze waarde van $\frac{v}{v-b} = 4{,}7$ vinden wij

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{1}{2{,}7},$$

of voor den uitzettingscoëfficient onder geringen druk en bij deze temperatuur, die laag genoeg is om den druk te kunnen verwaarloozen, de waarde van

$$\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{0{,}00367}{2{,}7} = 0{,}00136.$$

Deze waarde vergelijkende, met die, welke de proef heeft geleverd, en welke wij op 0,001513 kunnen stellen, zien wij dat zij tenminste als benaderde waarde dienst zou kunnen doen. Dat bovenstaande vergelijking (3) voor $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0}$ de waarde oneindig levert bij $v = 2b$, en dus voor $\frac{T}{T_k} = \frac{27}{32}$ is geheel in overeenstemming met de omstandigheid dat de isotherme voor $\frac{T}{T_k} = \frac{27}{32}$ aan de V-as raakt — en waarschuwt dat vergelijking (3) slechts benaderde waarden zal kunnen leveren voor veel lager waarde van T.

Berekenen wij den samendrukkingscoëfficiënt β n. l. $-\left(\frac{dv}{vdp}\right)_T$ in

den zelfden vloeistoftoestand, dan vinden wij:

$$-v_1\left(\frac{dp}{dv_1}\right)_T = \frac{RTv_1}{(v_1-b)^2} - \frac{2a}{v_1^2} = \frac{a}{v_1^2}\left(\frac{v_1}{v_1-b} - 2\right)$$

of

$$\frac{1}{\beta} = 27\, p_k \left(\frac{b}{v_1}\right)^2 \left(\frac{v_1}{v_1-b} - 2\right).$$

Met de vorige gegevens en $p_k = 37{,}5$ atmosfeer stellende, vinden wij:

$$\beta = 0.0006 \text{ bijna.}$$

Deze waarde is zoo veel maal te groot, daar de proef slechts ongeveer 0,00016 heeft opgeleverd, dat voor deze grootheid de toestandsvergelijking met standvastige a en b niet meer zelfs als bij benadering geldig kan worden beschouwd.

Uit de bekende betrekking:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -1$$

volgt

$$\frac{T}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(-v\frac{\partial p}{\partial v_T}\right) = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

en dus

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p \times \frac{1}{\beta} = \frac{a}{v^2}\ ^{1)}$$

Met de hierboven genoemde door het experiment geleverde waarden zou dus bij ether van 0°:

$$\frac{273 \times 0{,}001513}{0{,}00016} = 27 \times 37{,}5 \left(\frac{b}{v}\right)^2$$

moeten zijn, of

$$2{,}5 = \left(\frac{b}{v}\right)^2$$

Volgens deze vergelijking zou dus v kleiner moeten zijn dan b, wat, als b niet met het volume varieert, een ongerijmdheid zijn zou.

Berekent men de waarde van b uit $\frac{RT_k}{8p_k}$ dan vindt men voor ether $b = 0{,}0057$ circa, terwijl het vloeistofvolume inderdaad kleiner dan b blijkt te zijn. Deelt men n.l. het molekulair-vloeistofvolume door het normaal molekulair-gasvolume, dan vindt men circa 0,0047 [2]). Overtuigend blijkt dus dat de variabiliteit van b inderdaad bestaat, en dat dus een toestandsvergelijking, die daarmede geen rekening houdt, onmogelijk de gegevens van den vloeistoftoestand leveren kan.

---

[1]) Continuität 2e druk pag. 171.

[2]) Continuität 2e druk pag. 172.

Keeren wij terug tot de vergelijking:

$$-\log\frac{p_k}{p}=f\frac{T_k-T}{T},$$

welke ten minste approximatief door de ervaring bevestigd wordt, met een waarde van f die ongeveer tweemaal grooter kan gesteld worden dan uit de toestandsvergelijking volgt, als wij daarin a en b standvastig houden. Welke wijziging moet in de verstandsvergelijking worden aangebracht om rekenschap te geven van die tweemaal grootere waarde? Daarop is door CLAUSIUS geantwoord door a een temperafunctie te onderstellen en bijv. in de plaats stellen $a\frac{273}{T}$.

Oppervlakkig gezien brengt dit de zaak terecht. Maar ook slechts in schijn. Inderdaad brengt deze wijziging bij $T=T_k$ de waarde van f tot 7 — maar bij lagere temperaturen voert dit tot gevolgen, die in strijd zijn met de ervaring. Berekent men zooals op pag. 86 de waarde van

$$T\frac{dp}{dT}-p=\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{v_2-v_1},$$

en neemt men in aanmerking, dat dan $\varepsilon=-2\frac{a}{v}\frac{273}{T}$ is, dan vindt men

$$\frac{Tdp}{pdT}-1=\frac{2\frac{a}{v_1}\frac{273}{T}}{RT}.$$

Voor lage temperaturen zullen wij $v_1=b$ kunnen stellen, en approximatief afleiden:

$$\frac{Tdp}{pdT}=2\frac{a}{b}\frac{273}{RT^2}$$

of [1])

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}=2\times\frac{27}{8}\left(\frac{T_k}{T}\right)^2.$$

Voor $\frac{T}{T_k}=\frac{1}{2}$ wordt dan voor $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ niet een waarde gevonden die tweemaal grooter is, dan die welke uit standvastige waarde van a volgt, maar een waarde welke 4 maal grooter is.

Berekent men, wat de vergelijking

$$\left[pv-\int pdv\right]_1=\left[pv=\int pdv\right]_2$$

bij deze waarde van a oplevert, dan vindt men:

[1]) Continuität pag. 171

$$-\log\frac{p}{p_k} = 2 \times \frac{27}{8}\left(\frac{T_k}{T}\right)^2 - \log\left(27\frac{T_k}{T}\right) + 1.$$

Om met $f\left(\frac{T_k}{T}-1\right)$ te sluiten zou de positieve term van het tweede lid den vorm moeten gehad hebben van $2 \times \frac{27}{8}\frac{T_k}{T}$; en de negatieve term zou niet $\log 2 \times 27$, maar $\log 27^2$ moeten luiden.

Nu de omstandigheid, welke er toe geleid heeft om a als een temperatuursfunctie te beschouwen, n.l. de gang van de dampspanning, zoo slecht door deze wijziging bevredigd wordt, zal het wel niet noodig zijn verder op dien weg voort te gaan — vooral omdat die wijziging alleen toch nimmer verklaren kan, dat de vloeistofvolumes zelfs kleiner dan b zijn.

Had men niet een zoo snelle toename van a met dalende temperatuur ondersteld als met $a\frac{T_k}{T}$ overeenkomt, en bijv. $ae^{1-\frac{T}{T_k}}$ gekozen, dan zouden een deel der vorige bezwaren weggevallen zijn.

Dan wordt

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1 = \left(1+\frac{T}{T_k}\right)\frac{a\,e^{1-\frac{T}{T_k}}}{RTv_1}$$

gevonden. Nu is $\left(1+\frac{T}{T_k}\right)e^{1-\frac{T}{T_k}}$ een uitdrukking, welke bij $T = T_k$ gelijk aan 2 is en bij $T = 0$ tot $e = 2{,}728$ enz. zou zijn geklommen, dus betrekkelijk weinig zou zijn toegenomen. Maar de term welke gelijk aan $\log 27^2$ zou moeten gevonden worden, zou evenzeer vèr beneden de vereischte waarde zijn gebleven. Dit is een der redenen, waarom het mij noodig schijnt te onderzoeken in hoever de variabiliteit van b alleen in staat is den gang der dampspanning te verklaren.

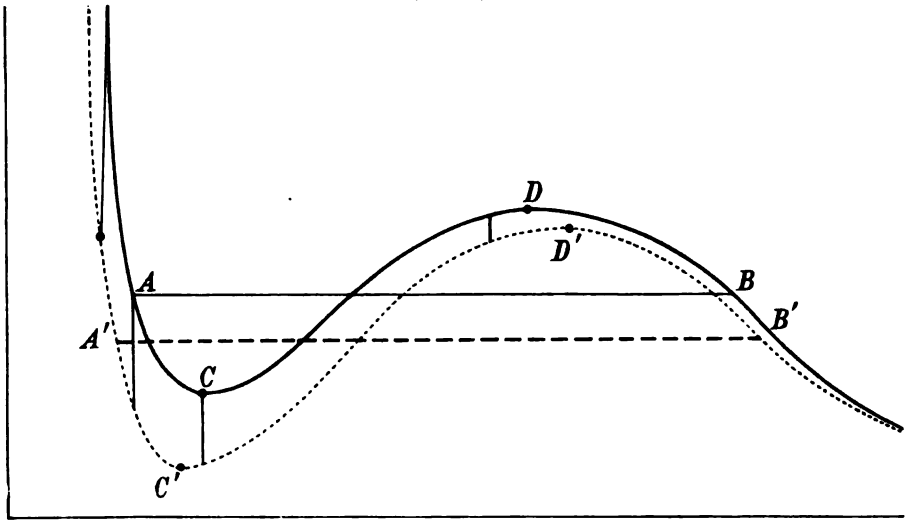
Menigmaal heb ik, niet durvende hopen, dat de variabiliteit van b, den door de ervaring aangetoonden gang dezer spanning zou kunnen verklaren, en ze in elk geval niet kunnende berekenen, naar andere oorzaken gezocht, die de waarde van den factor f van $\frac{27}{8}$ tot op ongeveer het dubbele zou kunnen brengen. Daar de grootheid $\frac{a}{v}$ de energiehoeveelheid voorstelt, welke de verdunde gasvorm meer bezit dan de vloeistoftoestand, en deze volgens de waarde van $\frac{Tdp}{pdT}$ slechts

circa de helft schijnt te zijn van wat zij moet zijn — heb ik gedacht dat de transformatie van vloeistof in damp, misschien als twee transformaties zou moeten beschouwd worden. Er zouden dan twee overgangen plaats kunnen hebben, n.l. die van vloeistof in damp en die van complexe moleculen in enkelvoudige dampmolekulen. Was dat zoo, dan zou de vloeistoftoestand, zelfs bij die stoffen, welke men als normaal beschouwt, inderdaad verschillen van den gastoestand, en zou er sprake zijn van „molécules liquidogènes" en „molécules gazogènes". Dan zouden er echter de volgende toevallige gelijkheden moeten plaats hebben. Vooreerst zouden die twee transformaties evenveel energie moeten eischen, en verder zou bij elke temperatuur de hoeveelheid „liquidogène" molekulen in den vloeistoftoestand boven het aantal dat in den gastoestand aanwezig is een zoodanig bedrag moeten bezitten, dat het proportioneel was met de waarde van $\frac{p(v_2-v_1)}{T}$. De volgende vergelijking zou dan gelden:

$$\frac{Tdp}{pdT}-1=\frac{\frac{a}{v_1}-\frac{a}{v_2}+(x_2-x_1)E}{p(v_2-v_1)}=\frac{a}{v_1v_2p}+\frac{(x_2-x_1)\varepsilon}{p(v_2-v_1)}.$$

Maar daar het niet gelukt is om dezen gang in het bedrag der liquidogene molekulen uit thermodynamische regels af te leiden en om rekenschap te geven van de genoemde toevalligheden, ben ik van deze gedachte teruggekomen; te meer omdat ook door deze onderstelling niet verklaard wordt, dat het vloeistofvolume beneden b kan dalen.

Vraagt men welk soort wijziging in de toestandsvergelijking met standvastige a en b aangebracht moet worden om tot een geringere dampspanning te geraken, dan kan men op die vraag het volgende antwoord geven. Elke wijziging, waardoor de drukking verminderd wordt met een bedrag dat des te grooter is naarmate het volume kleiner is, voldoet aan den gestelden eisch. Laat in de volgende figuur de doorgetrokken lijn de isotherme lijn voor standvastige a en b zijn, terwijl de lijn AB, volgens den bekenden regel getrokken, door haar uiteinden de coëxisteerende phasen aanduidt, en de punten C en D de phasen met minimumdruk en maximumdruk voorstellen. Laat de gestippelde lijn zoo geteekend zijn, dat zij bij zeer groot volume praktisch met de doorgetrokken lijn samenvalt, maar naarmate het volume kleiner is, met grooter bedrag lager gelegen is. Dan is het punt D' naar rechts verschoven en het punt C' naar links. Immers zoowel in het punt dat juist onder D ligt, als in het punt dat juist onder C ligt; is $\frac{dp}{dv}$ voor de gestippelde lijn positief, en deze beide



punten liggen dus in het labiele stuk der gewijzigde isotherme, en de grenzen van het labiele gedeelte liggen dus wijder uiteen. Maar ook, en daarop komt het voornamelijk aan, is het duidelijk dat als wij weder volgens den bekenden regel voor de gewijzigde isotherme de rechte lijn der coëxisteerende phasen teekenen, deze lager zal moeten liggen dan de lijn AB. De inhoud van de figuur boven AB is door de wijziging kleiner geworden, en de inhoud beneden AB is grooter geworden. Om dus weder gelijke inhouden te verkrijgen zal de lijn $A'B'$ merkbaar lager moeten getrokken worden. Natuurlijk dat B' nu ook rechts van B zal moet liggen, terwijl het ook te verwachten is, dat A' links van A zal moeten gelegen zijn.

De vraag is nu echter te algemeen gesteld, en zou voor ons doel aldus moeten luiden: Welke wijziging in de grootheden a en b doet de dampdruk bij een temperatuur die een gelijke fractie van T_k is, dalen beneden het bedrag dat bij constante a en b gevonden wordt — en zelfs nog juister zou niet van de absolute waarde van den druk moeten gesproken worden, maar van de fractie $\frac{p}{p_k}$. Dan zouden dus de wijzigingen in a en b zoodanig moeten zijn, wil men n.l. de vorige figuur tot leiddraad nemen, dat door die wijzigingen zelven, de waarde van T_k en p_k òf niet òf niet noemenswaard veranderen.

Dan zou men naast elkander moeten stellen, als men a een temperatuur functie maakt; de vergelijkingen:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

en

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{aT_k}{Tv^2}$$

welke beide vergelijkingen $RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$ en $p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ opleveren, dus gelijke T_k en p_k als a en b in beide vergelijkingen dezelfde waarde bezitten. Voor gelijke waarde van T en v is de waarde van p voor de gewijzigde isotherme kleiner dan voor die met constante a en b, en het verschil is te grooter naarmate het volume kleiner is. En volgens de figuur die wij besproken hebben, zal dus $\frac{p}{p_k}$ een kleinere waarde hebben, voor de gewijzigde isotherme, bij gelijke waarde van $\frac{T}{T_k}$, dan voor de ongewijzigde isotherme. Ook een met afnemende waarde van v toenemende waarde van a zou in den zelfden zin werken — maar een dergelijke wijziging heb ik ten minste niet uitvoerig onderzocht, omdat ik reeds vroeger tot het besluit was gekomen (zie LORENTZ-bundel pag. 407) dat de waarde der samendrukkingscoëfficiënten in vloeistoftoestand zich alleen laten verklaren met een molekulairdruk van den vorm $\frac{a}{v^2}$. Ook de onderstelling van complexe molekulen in den vloeistoftoestand, waarmede een wijziging van den kinetischen druk tot $\frac{RT}{v-b}\varphi(vT)$ zou gepaard gaan, terwijl $\varphi(v,T)$ met afnemende waarde van v zou moeten toenemen, voert tot een kleinere waarde van $\frac{p}{p_k}$ voor een zelfde waarde van $\frac{T}{T_k}$, in het geval n.l. dat de grootere complexiteit bij de kritische omstandigheden verdwenen is, en dus de waarde van T_k en p_k niet veranderd zijn; waarschijnlijk ook wel in het geval dat zelfs bij de kritische omstandigheden nog complexe moleculen aanwezig zijn. Maar dat zou slechts door rechtstreeks nader onderzoek moeten blijken, en voor dat geval is de eigenschap der geteekende figuur alleen niet beslissend. Dat men deze omstandigheid echter niet als de waarschijnlijke oorzaak van het groote verschil tusschen de waarde van den dampdruk en die welke uit de toestandsvergelijking met constante a en b volgt, kan beschouwen heb ik hierboven reeds aangegeven. Dan blijft niet anders over dan terug te keeren tot mijn oorspronkelijk standpunt van 30 jaren geleden en b variabel te stellen, zoodat bij kleiner volume een kleiner waarde van b behoort. Dat een dergelijke variabiliteit de kinetische druk $\frac{RT}{v-b}$ kleiner doet uitvallen dan met constante b het geval zou zijn, en wel te kleiner naarmate v kleiner

is, is duidelijk; daarenboven is er dan rekenschap gegeven van het feit dat er vloeistofvolumes kunnen voorkomen, die kleiner zijn dan de waarde van b, die bij zeer groote volumes behoort en die ik verder door b_g zal aanduiden. Of laat ik liever zeggen, niet terugkeeren tot dat standpunt, want eigenlijk heb ik het nooit inderdaad verlaten. Alleen de onbekendheid met de wet van variabiliteit was oorzaak, dat ik de gevolgen van deze afnemende waarde van b niet kon ontwikkelen — maar reeds in mijn „Toestandsvergelijking en de theorie der cyklische beweging" en in het bovengenoemde stuk in den LORENTZ-bundel blijkt, dat ik nog op dat standpunt stond.

Bij mijn eerste vermoeden omtrent de oorzaak van het afnemen van b met kleiner wordend volume ging ik niet uit van het denkbeeld, dat een kleinere waarde van b een kleiner volume van de molekulen zou beteekenen. Daar b_g een viervoud van het molekulair volume is, werd door kleinere b een kleiner veelvoud van dat volume gedacht. In die beschouwingswijze beteekent het kleiner worden van b niet een reëele vermindering van het volume der moleculen. Men zou ze ter onderscheiding daarvan een quasi-verkleining kunnen noemen.

Dat een dergelijke quasi-verkleining van het molekuul bestaat, kan nauwelijks betwijfeld worden. BOLTZMANN zich in zijn „Vorlesungen" etc. baseerende op de onderstelling, dat de toestand van evenwicht, dus van maximum-entropie, samenvalt met den waarschijnlijksten toestand, heeft daarbij moeten in acht nemen de kans van samenvallen van de afstandssferen; en door de uitdrukking welke hij voor de maximum-entropie op deze wijze vond te vergelijken met $R\int\frac{dv}{v-b}$ (de entropie in den evenwichtstoestand volgens de toestandsvergelijking), was hij in staat gesteld de waarden van enkele coëfficiënten te bepalen in de uitdrukking:

$$b = b_g \left\{ 1 - \alpha\left(\frac{b_g}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_g}{v}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad \right\}$$

Deze methode is een indirekte. Ik zelf had beproefd deze coëfficiënten te bepalen door rechtstreeks den invloed van het samenvallen der afstandssferen op de grootte van den druk na te gaan. De waarden der coëfficiënten, welke volgens deze twee verschillende methoden gevonden werden, verschilde. Later heeft mijn zoon (Verslag Kon. Akad. 1902) aangetoond, dat ook volgens de rechtstreeksche methode de waarde van α, als men den invloed op den druk anders opvat dan ik gedaan had, gelijk aan die van BOLTZMANN gevonden wordt. En sedert ben ik geneigd de coëfficiënten volgens BOLTZMANN's berekening als juist aan te nemen.

Maar deze waarden gelden alleen voor sferische moleculen, en alleen voor één-atomige gassen kan men een dusdanige gedaante voor een molekuul onderstellen. De mogelijkheid is niet uitgesloten dat voor samengestelde molekulen deze coëfficiënten veel kleiner zullen gevonden worden. Daarenboven heeft men ter bepaling van $\int \frac{dv}{v-b}$ de kennis noodig van alle coëfficiënten — en het laat zich niet verwachten, dat in een afzienbaren tijd, de daarvoor noodige berekeningen volvoerd zullen zijn. Reeds de bepaling van β heeft, men raadplege de berekeningen van VAN LAAR, ontzaggelijk veel werk geeischt.

Voor samengestelde molekulen is er nog een andere oorzaak mogelijk voor afname van b met afnemend volume, of onder grooten kinetischen druk, dus in het geval van groote dichtheid. Het molekuul zou werkelijk kleiner kunnen worden. Als de atomen in het molekuul bewegen, en daaraan kan ook nauwelijks getwijfeld worden, hebben zij vrije ruimte noodig — en dat bij grooter druk, die zij op elkander uitoefenen, die ruimte verminderen zal, is hoogst waarschijnlijk of liever zeker. Daar echter het mechanisme van de molekulen nog geheel onbekend is, is het vooraf niet te beslissen of deze volumevermindering der molekulen van merkbaren invloed op den gang der isotherme zijn zal. In mijn toepassing van de cyklische beweging op de toestandsvergelijking heb ik de afleiding beproefd van de formule, welke zulk een reëele volume-vermindering van de molekulen met afnemend volume zou aangeven. Door VAN LAAR is zij getoetst aan de waarnemingen van AMAGAT voor waterstof — en ofschoon er zich nieuwe moeilijkheden hebben voorgedaan, is de overeenstemming van dien aard, dat wij de gegeven formule in elk geval als een benaderde formule voor de afhankelijkheid van b met v kunnen bezigen. De formule, die voor verschillende gevallen verschillend zou kunnen zijn, zal ik onder den volgenden vorm toepassen:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1 - \left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In deze formule stellen b_g en b_0 de grenswaarden van b voor, de eerste voor oneindig groot volume, de tweede voor het kleinste volume dat de stof zou kunnen innemen. Overigens verwijs ik naar mijn mededeeling over de toestandsvergelijking en de theorie der cyklische beweging. Bij het onderzoek van VAN LAAR kwam hij tot het besluit dat slechts dan overeenstemming kon gevonden worden als men b_0 met T laat afnemen, iets wat ik zelf ook reeds gevonden had bij de toepassing op koolzuur (Arch. Néerl. Serie II, Tome IV, pag. 267). Is dit inderdaad het geval, en blijft dit ook na de een of andere

met den aard der afleiding bestaanbare wijziging der formule het geval, dan is er tusschen den loop van b met v, als die aan quasi-verkleining, of aan reëele verkleining moet toegeschreven worden, dit verschil dat de eerste niet van T afhangt, terwijl de tweede wel met T verandert. Dat $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ niet volkomen standvastig is, zou voor de laatste opvatting pleiten.

Maar voorloopig zie ik van al deze vragen en zwarigheden af, en beperk ik mij er toe, aan te toonen dat deze formule voor den gang van b met v zooals (4) aangeeft, inderdaad in staat is de groote verschillen, die tot hiertoe geconstateerd zijn, weg te nemen. Te meer omdat deze formule blijkt geschikt te zijn voor de afleiding van algemeene gevolgen, die uit het afnemen van b met v voortvloeien. Ik zie dus af van de mogelijke verandering van b_0 met T. Daarenboven zal ik bij de toepassing der formule de onderstelling maken van $b_g = 2\,b_0$. Van alle vormen, waartoe ik, als zijnde mogelijk, besloten heb (men zie ook mijn bijdrage in den Bosscha-bundel der Arch. Néerl.) kies ik er een, in zeker opzicht, willekeurig. Later kunnen misschien de vele berekeningen worden uitgevoerd om te onderzoeken in hoever wijzigingen noodig en mogelijk zijn om het sluiten met de waarneming meer volkomen te maken.

A. *Spanning van den verzadigden damp.*

Beginnen wij met de berekening van den druk van den verzadigden damp bij lage temperaturen, en schrijven wij daartoe de vergelijking, welke uitdrukt dat de thermodynamische potentiaal voor coëxisteerende phasen evengroot is, onder den volgenden vorm:

$$\left[pv - \frac{a}{v} - RT\int\frac{d(v-b)}{v-b} - RT\int\frac{db}{v-b}\right]_1 = \left[\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad\right]_2$$

of

$$\left[pv - \frac{a}{v} - RT\,log(v-b) - RT\int\frac{db}{v-b}\right]_1 = \left[\quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad\right]_2$$

De beteekenis van den term $RT\int\frac{db}{v-b}$ heb ik reeds vroeger aangegeven in mijn stuk getiteld „De kinetische beteekenis van de thermodynamische potentiaal" als de arbeid die de kinetische druk op het molekuul uitoefent, wanneer het op omkeerbare wijze van den toestand der eerste phase naar dien van de tweede overgaat, en het zijn volume of quasi vergroot of, zooals wij nu denken, reëel vergroot. Wij kunnen ze berekenen als wij den gekozen vorm voor b

aannemen — en dit is mede een reden waarom ik van het denkbeeld „reëele vergrooting" gebruik maak. Maar haar waarde moge afhangen van den bijzonderen vorm, welke voor b wordt aangenomen, dat zij een positieve waarde zal hebben, is bij elke te kiezen variabiliteit van b, als toenemende met v, zeker.

Stellen wij ter berekening van $\int \frac{db}{v-b}$ voor $\frac{b-b_0}{b_g-b_0}$ de waarde z, dan is $db = (b_g-b_0)\,dz$ en volgens den voor b gekozen vorm van formule (4)

$$\frac{b_g-b_0}{v-b} = \frac{1-z^2}{z},$$

waardoor $\int \frac{db}{v-b}$ overgaat in $\int \frac{1-z^2}{z}\,dz = log\, z - \frac{1}{2}z^2$.

Substituerende in de uitdrukking voor de potentiaal verkrijgen wij:

$$pv - \frac{a}{v} - RT\, log\,(v-b) - RT\, log\, \frac{b-b_0}{b_g-b_0} - \frac{1}{2}RT\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^2$$

Denken wij lage temperaturen en dus de tweede phase een verdunde gasphase, dan wordt $pv = RT$, $log\,(v-b) = -\,log\,\frac{p}{RT}$ en $\frac{b-b_0}{b_g-b_0} = 1$. Bijgevolg verkrijgen wij:

$$pv_1 - \frac{a}{v_1} - RT\,log\,(v_1-b_1) - RT\,log\,\frac{b_1-b_0}{b_g-b_0} - \frac{1}{2}RT\left(\frac{b_1-b_0}{b_g-b_0}\right)^2 = RT + RT\,log\,\frac{p}{RT} - \frac{1}{2}RT$$

of

$$pv_1 - \frac{a}{v_1} - RT - RT\,log\,\frac{b_1-b_0}{b_g-b_0} + \frac{1}{2}RT\,\frac{b_1-b_0}{v_1-b_1} = RT\,log\,\frac{p(v_1-b_1)}{RT}$$

of

$$pb_1 - \frac{a}{b_1} + RT\,\frac{v_1-b_1}{b_1} - \frac{p(v_1-b_1)^2}{b_1} - RT\,log\,\frac{b_1-b_0}{b_g-b_0} + \frac{1}{2}RT\,\frac{b_1-b_0}{v_1-b_1} = RT\,log\,\frac{p}{p+\frac{a}{v_1^2}}.$$

Tot hiertoe is voor den vloeistoftoestand nog geen benadering toegepast.

Nemen wij in het eerste lid de termen samen, waarin p voorkomt, dan kunnen wij daarvoor schrijven:

$$-\,p\,\frac{v_1^2-2b_1v_1}{b_1}.$$

Daar v_1 in den vloeistofvorm slechts weinig grooter is dan b_1 en kleiner blijft dan $2b_1$, kan de waarde dezer uitdrukking, als blijvende beneden pb_1 zeker verwaarloosd worden. Verwaarloozen wij ook in het tweede lid p tegenover $\frac{a}{v_1^2}$, dan kunnen wij de vergelijking, ter berekening van den dampdruk bij lage temperaturen aldus schrijven:

$$log \frac{p}{\frac{a}{v_1^2}} = - \frac{\frac{a}{b_1}}{RT} + \frac{v_1 - b_1}{b_1} - log \frac{b_1 - b_0}{b_g - b_0} + \tfrac{1}{2} \frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} \quad . \quad . \quad (5)$$

Nemen wij, om op de hoofdzaken de aandacht te kunnen vestigen, voorloopig aan, dat ook bij variabele b de vergelijkingen gelden:

$$RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b_g}$$

en

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b_g^2}$$

dan wordt de vergelijking (5) ook aldus geschreven:

$$log \frac{p}{27 p_k \left(\frac{b_g}{v_1}\right)^2} = - \frac{27}{8} \frac{T_k}{T} \frac{b_g}{b_1} + \frac{v_1 - b_1}{b_1} - log \frac{b_1 - b_0}{b_g - b_0} + \tfrac{1}{2} \frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1}$$

Vergelijking van deze uitdrukking met:

$$- log \frac{p}{p_k} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right),$$

toont dat aan den eisch dat de factor van $\frac{T_k}{T}$ tot 7 nadert voldaan kan worden, als wij $\frac{b_g}{b_1}$ gelijk stellen aan 2, en dus aannemen dat in volumes, gelijk aan het volume van vloeistoffen bij lage temperaturen de molekulen tweemaal kleiner zijn dan in den gasvorm. Maar de overeenstemming in de waarde van den factor van $\frac{T_k}{T}$ is niet voldoende om de berekende waarde in overeenstemming te brengen met die der formule, welke toch, al zij het in ruwe trekken, bij lage temperaturen door de dampspanning gevolgd wordt. Daarvoor is bovendien noodig, dat $\left[log\, 27 \left(\frac{b_g}{v_1}\right)^2 \frac{b_g - b_0}{b_1 - b_0} \right] + \tfrac{1}{2} \frac{b_1 - b_0}{v_1 - b_1} + \frac{v_1 - b_1}{b_1}$ weinig van 7 verschilt.

Om over de waarde dezer uitdrukking te kunnen oordeelen, moeten wij tot de toestandsvergelijking terugkeeren, en de gevolgen nagaan voor het geval dat p tegenover $\frac{a}{v^2}$ verwaarloosd kan worden, dus tot:

$$\frac{a}{v_1^2} (v_1 - b_1) = RT = \frac{8}{27} \frac{a}{b_g} \frac{T}{T_k}$$

Drukken wij b_1 en v_1 uit in de grootheid z. Wij hebben dan:

$$b_1 = b_0 + z\,(b_g - b_0)$$

en

$$v_1 - b_1 = \frac{1-z^2}{z}(b_g - b_0)$$

of

$$v_1 = b_0 + \left(z + \frac{1-z^2}{z}\right)(b_g - b_0)$$

Deze waarden substitueerende en $b_g = n\,b_0$ stellende verkrijgen wij de vergelijking:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_k} = \frac{n(n-1)\dfrac{z}{1-z^2}}{\left\{1+\left(z+\dfrac{z}{1-z^2}\right)(n-1)\right\}^2}$$

Stelt men $n=2$, dan berekent men $z=\frac{1}{4}$ behoorende bij $\frac{T}{T_k}=0{,}8$

$z=\frac{1}{5}$ „ „ $\frac{T}{T_k}=0{,}7$

$z=\frac{1}{6}$ „ „ $\frac{T}{T_k}=0{,}65$

$z=\frac{1}{7}$ „ „ $\frac{T}{T_k}=0{,}615$

Voor zeer kleine waarden van z kan z^2 tegenover 1 verwaarloosd worden en berekent men de waarde van z uit de vereenvoudigde vergelijking:

$$\frac{8}{27}\frac{T}{T_k} = \frac{2z}{(1+2z)^2}$$

welke vergelijking voor $\frac{T}{T_k}=\frac{1}{2}$ de waarde van $z=\frac{1}{9}$ doet vinden.

Voor zulke kleine waarden van z, wordt $\frac{b_1-b_0}{v_1-b_1}=1$, $\frac{v_1-b_1}{b_1}=\frac{z}{1+z}$ en $\frac{v_1}{b_1}=\frac{1+2z}{1+z}$. De temperaturen, waarbij de dampphase beschouwd mag worden als een gasphase, die verdund genoeg is om daarop de gaswetten te mogen toepassen, zullen wij beneden 0,6 T_k stellen, en dus zullen wij z mogen stellen beneden $\frac{1}{7}$. Kiezen wij $z=\frac{1}{8}$, dan berekenen wij voor $\left(\frac{b_g}{v_1}\right)^2$ de waarde $4\left(\frac{b_g}{v_1}\right)^2 = 4\left(\frac{1}{1+2z}\right)$ of $\frac{4\times 16}{25} = 2{,}56$. Met deze waarde wordt:

$$log\,27\left(\frac{b_g}{v_1}\right)^2\frac{b_g-b_0}{b_1-b_0} + \frac{1}{2}\frac{b_1-b_0}{v_1-b_1} + \frac{v_1-b_1}{b_1} = log\,27 \times 20{,}5 + \frac{1}{2} + 0{,}11.$$

Deze waarde is wel kleiner dan $log\ 27^2$, maar nadert er genoegzaam toe. Dat zij kleiner is dan $log\ 27^2$ is trouwens geheel in overeenstemming met het feit, dat bij lage temperaturen de waarde van f in de formule $-log\frac{p}{p_k}=f\frac{T_k-T}{T}$ volgens de ervaring grooter moet gekozen worden om aansluiting te geven. Een grootere waarde van f toch levert hetzelfde resultaat als een niet grootere waarde van f in $f\frac{T_k}{T}$ waarvan minder afgetrokken wordt.

Het kan nu den schijn krijgen, dat de afhankelijkheid van p met T in sterke mate vergroot wordt door de verschillende waarde die z bij verschillende temperaturen verkrijgt. Altijd echter geldt, als b niet van T afhangt de betrekking:

$$\frac{T\,dp}{p\,dT}-1=\frac{\frac{a}{v_1}}{RT}$$

en dus (zie bladz. 86)

$$\frac{T\,dp}{p\,dT}=\frac{\frac{a}{b_1}}{RT}-\frac{v_1-b_1}{b_1}$$

of

$$\frac{T\,dp}{p\,dT}=\frac{27}{8}\frac{T_k}{T}\frac{b_g}{b_1}-\frac{v_1-b_1}{b_1}$$

Met de hier gemaakte onderstellingen wordt dit gelijk aan:

$$\frac{T\,dp}{p\,dT}=\frac{27}{4}\frac{T_k}{T}\frac{z}{1+z}-\frac{z}{1+z}$$

een uitdrukking, welke als z klein is, niet veel met z verandert. Toch blijkt bij de meeste stoffen de waarde van $\frac{T\,dp}{p\,dT}$ bij lage temperaturen nog iets grooter te zijn dan deze formule aangeeft. Had men $b_g>2b_0$ ondersteld, dan zou ook een grootere waarde gevonden zijn; en hadden wij alleen op de formule voor de dampspanning te letten, dan zou het voor de hand liggen de onderstellingen na te gaan, voor $n=2\frac{1}{4}$ of $n=2\frac{1}{2}$. Maar dan worden andere waarnemingsgrootheden weder minder goed door de voor b gekozen formule weergegeven. Ik zal mij dus blijven beperken tot het nagaan van de gevolgen van de gekozen vergelijking voor b als $n=2$ is.

Afgezien van de vraag of wij door de variabiliteit van b alleen, en deze variabiliteit onafhankelijk van T stellende volkomen

numeriek juiste overeenstemming met de ervaring hebben, reken ik de volgende theoretische opmerking van gewicht. Bij molekulen van onveranderlijke grootte voldoen de drukkingen in de twee coëxisteerende phasen, die vèr verwijderd zijn van de kritische omstandigheden aan de benaderde betrekking:

$$\log \frac{p}{M} = -\frac{\frac{a}{b}}{RT}$$

In deze formule stelt M den druk voor der vloeistofphase, dus den molekulairdruk, en $\frac{a}{b}$ de transformatie-warmte:

Bij molekulen van veranderlijke grootte geldt de benaderde vergelijking:

$$\log \frac{p}{Mk} = -\frac{\frac{a}{b_1}}{RT},$$

waarin weder $\frac{a}{b_1}$ de transformatiewarmte is, welke grooter is, als in de vloeistofphase de molekulen hetzij reëel kleiner zijn, hetzij dat dit slechts een quasi-verkleining is; weder is M de molekulairdruk, welke mede grooter is. Maar deze molekulairdruk is nu voorzien van een factor k. Is het een reëele verkleining dan kan de beteekenis van dezen factor scherp worden aangegeven. Daar zij dan gelijk is, ten minste approximatief gelijk is, aan $\frac{b_g - b_0}{b_1 - b_0}$, kan (men zie mijn „Toestandsvergelijking en de Theorie der cyklische beweging) daarvoor de volgende beteekenis gegeven worden, welke uit de twee volgende betrekkingen wordt afgeleid:

$$\left\{ M + \left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_1} \right\} (b_1 - b_0) = RT$$

$$\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_g} (b_g - b_0) = RT$$

nl.

$$\frac{b_g - b_0}{b_1 - b_0} = \frac{M + \left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_1}}{\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_g}}.$$

In deze vergelijking stelt $\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)$ de atoomkrachten voor, welke

het molekuul in stand houden, of medewerken om het molekuul in stand te houden. Met gebruikmaking van deze waarde van k vindt men dan:

$$\log \frac{p}{M} \frac{\left(\frac{\partial P_b}{\partial b}\right)_{b=b_g}}{M + \left(\frac{\partial F_b}{\partial b}\right)_{b=b_1}} = -\frac{\frac{a}{b_1}}{RT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Het eerste lid bevat dan de logarithmus van het produkt van twee verhoudingen, nl. de verhouding van de naar binnen gerichte krachten die de molekulen als systemen beschouwd, in de damp- en de vloeistofphase houden, en de verhouding van de naar binnen gerichte krachten, welke deze systemen in beide genoemde phasen in stand houden. Is het een quasi-verkleining dan is wel niet een dergelijke scherp aan te geven beteekenis voor de grootheid k aan te geven; maar dat zij bestaat volgt, daar ook in dat geval $\int \frac{db}{v-b}$ waarde heeft, uit het voorgaande met zekerheid. En of zij dan grooter of kleiner zal uitvallen, kan alleen beslist worden, als wij den gang van b met v, die bij quasi-verkleining gevolgd wordt, vergelijken met die bij reëele verkleining.

In vergelijking (6) is verwaarloosd de term $\frac{1}{2} \frac{b-b_0}{v-b}$, welke volgens de voor b gegeven formule bij lage temperaturen, waarvoor (6) alleen geldt, gelijk is aan $\frac{1}{2}$. Het is opmerkelijk, dat ook bij vele andere onderstellingen omtrent den aard der krachten die het molekuul in stand houden, afwijkende van die, welke tot den voor b gekozen vorm geleid hebben, de vergelijking (6) teruggevonden wordt, telkens echter als wij een zekere betrekkelijk kleine grootheid verwaarloozen, waarvan de beteekenis mij niet mogelijk is kinetisch te duiden. Tot vergelijking (6) komen wij door aan te nemen, dat het molekuul te beschouwen is als een binair stelsel, bestaande uit twee atomen, of uit twee innig samenhangende groepen, die wij radicalen zullen noemen — welke twee deelen ten opzichte van elkander bewegen, en die op afstanden van elkander kunnen komen, welke met hun afmetingen vergelijkbaar zijn. Zijn het radicalen dan hebben daarin ook wel bewegingen plaats, maar van deze bewegingen zijn de amplitudines zoo klein, dat de verandering daarvan niet van merkbaren invloed op de groote dier radicalen is. Nu hebben wij de krachten die de atomen of radicalen op elkander uitoefenen voor-

gesteld door $\alpha(b-b_0)$, en dus in den gasvorm door $\alpha(b_g-b_0)$. Daar wij de vergelijking

$$\alpha(b_g-b_0)^2 = RT$$

hadden afgeleid, eischt het standvastig blijven van b_g-b_0 dat α evenredig is aan de temperatuur — en ik heb moeten erkennen dat wij moeielijk ons een voorstelling van de inrichting van een molekuul kunnen maken, waarbij de twee gedeelten, waaruit wij het denken te bestaan naar elkander getrokken worden door krachten, die evenredig zouden zijn aan hun afstand, terwijl die krachten tegelijk met T zouden toenemen. Misschien zouden wij een begrijpelijker voorstelling van een molekuul hebben, als wij de krachten die de atomen binnen de ruimte van het molekuul houden niet zoeken in een werking die zij op elkander uitoefenen, maar integendeel deze krachten toeschrijven aan het algemeen medium, waarin zij zich bevinden. Even als de molekulen van een gas binnen de ruimte waarin zij opgesloten zijn vrij bewegen en alleen door wanden binnen die ruimte gehouden worden, zoo zouden ook de atomen van een molekuul binnen zekere ruimte — de grootte van het molekuul — vrij kunnen bewegen, terwijl een etheromhulling ze belet van elkander te gaan. Dan zouden wij bij de onderstelling, dat b_g-b_0 bij alle temperaturen even groot is, weder komen wij tot het besluit, dat de kracht die het molekuul in stand houdt evenredig is aan de temperatuur, maar dit zou dan minder onbegrijpelijk zijn. Dan ligt het ook voor de hand om aan te nemen, dat bij gegeven temperatuur er steeds een evengroote kracht geëischt wordt om het molekuul uiteen te doen gaan, en zouden wij kunnen komen tot de formule:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1 - \frac{b-b_0}{b_g-b_0}$$

Met deze formule is

$$\int_b^{b_g} \frac{db}{v-b} = \int_b^{b_g} db \left\{ \frac{1}{b-b_0} - \frac{1}{b_g-b_0} \right\} = log \frac{b_g-b_0}{b-b_0} - \frac{b-b_0}{v-b}.$$

De term, die van $log \frac{b_g-b_0}{b-b_0}$ moet afgetrokken worden is nu het dubbel van vroeger, maar de hoofdterm is dezelfde gebleven. Ik zal mij echter bij de verdere uitwerking blijven houden aan vergelijking (4), te meer daar mijn hoofddoel slechts is om aan de hand van een bepaald voorbeeld de hoofdgevolgen na te gaan van de bijna met zekerheid bestaande verkleining van b, hetzij dat die verkleining beteekent een reëele of een quasi-verkleining van het molekuul.

B. *De uitzettingscoëfficient en de samendrukkingscoëfficient der vloeistoffen.*

Stellen wij weder de temperatuur zoo laag dat p tegenover $\frac{a}{v^2}$ kan verwaarloosd worden en dus geldt:

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT.$$

Berekenen wij dan $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$, dan heeft de berekende waarde alleen geldigheid voor den druk $p = 0$, en valt dus niet samen met die welke onder een anderen standvastigen druk zou gevonden worden; ook niet met die welke bij de punten op de grenslijn behoort. Voor zeer lage temperaturen zal het verschil gering zijn. Voor hoogere temperaturen zouden de verschillen aanzienlijk kunnen worden, en zelfs voor zoo hoogere temperatuur, dat de isotherme in haar laagste punt aan de v-as reikt, in welk geval $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \infty$ is, zou het ongerijmd zijn, de twee waarden aan elkander gelijk te zullen stellen.

Een nauwkeurige berekening van de waarde van $\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0}$ voert, volgens de in het bovenstaande gekozen betrekkingen tot:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{(n-1)z\left\{1+\frac{1}{1-z^2}+\frac{2z^2}{(1-z^2)^2}\right\}}{1-(n-1)\left[z+\frac{z}{1-z^2}\right]-4(n-1)z\frac{z^2}{(1-z^2)^2}}.$$

Wij zullen $n = 2$ stellen en als benaderde waarde stellen

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \frac{2z}{1-2z}.$$

Met $z = \frac{1}{7}$, zie pag. 18, geeft dat 0,4 voor de waarde van Ta_v of $a_v = \frac{0,4}{273}$ (bij ether) $= 0,00146$. Voor de waarde van den uitzettingscoëfficient geven onze onderstellingen dus een waarde, welke niet veel verschillend is van die der waarneming.

Had men a den vorm gegeven van $a\,e^{1-\frac{T}{T_k}}$, dan zou men voor z hebben moeten nemen $\frac{1}{13,5}$ en zou

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \left(1+\frac{T}{T_k}\right)\frac{2z}{1-2z}$$

slechts $^3/_4$ ongeveer van de juiste waarde bedragen. Hieruit besluiten wij dat gelijktijdig aan te nemen — èn onze betrekkingen èn den vorm $a\,e^{1-\frac{T}{T_k}}$ voor vloeistoffen tot onjuiste waarden voert.

Wij zouden ook een waarde kunnen nederschrijven voor $\left(-\frac{vdp}{dv}\right)$ of $\frac{1}{\beta}$. Maar wij zullen alleen indirect den samendrukkingscoëfficient bererekenen uit:

$$\frac{T}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p\left(-v\,\frac{dp}{dv_T}\right) = \frac{a}{v^2}$$

of

$$0{,}413 \times 6000 = 27\,p_k\left(\frac{b_g}{v}\right)^2$$

of circa

$$1{,}6 = \frac{z}{1+2z},$$

waarmede $z = \frac{1}{8}$ sluit.

De door onze betrekkingen berekende waarde van β kan dus in elk geval als een benadering gelden.

Maar wat nog vreemd hiertegenover staat is het feit dat het vloeistofvolume zelf, door onze onderstellingen berekend, te klein uitvalt.

Volgens een tabel in Cont. I, pag. 172, 2de druk, is het vloeistofvolume bij temperaturen die niet vèr verwijderd zijn van $\frac{1}{2}\,T_k$ gelijk aan $0{,}8\,b_0$. Zelfs al nemen wij hierbij in aanmerking dat $b_0 < b_g$, dan kunnen wij den factor 0,8 niet verder laten dalen dan tot 0,7. Wij hebben dan de vergelijking:

$$0{,}7\,b_g = b_0\,(1+2z)$$

of

$$0{,}7\,n = 1+2z.$$

Met $n=2$, zou dat voeren tot $z=\frac{1}{5}$, een waarde welke niet sluit met $\frac{1}{7}$, wat wij hierboven voor z ongeveer moesten stellen. Welke wijziging wij in de voor b gestelde betrekking zouden moeten aanbrengen, bijv. $n = 1{,}8$, of b_0 inderdaad grooter bij lagere temperaturen, heb ik nog niet kunnen nagaan. Stellen wij dat b_0 een temperatuurfunctie is, dan worden de berekeningen zoo ingewikkeld en komen er zwarig-

heden van anderen aard, zoodat ik het bovenstaande voorshands liever geef als een bijdrage om te doen zien dat alles er op wijst, dat inderdaad b met v moet toenemen.

Gaan wij na welke gevolgen van algemeenen aard uit deze variabiliteit van b voortkomen, dan merken wij vooreerst op dat bij gegeven temperatuur en druk de drie bestaanbare waarden van v niet meer door een vergelijking van den derden graad berekend kunnen worden. Dachten wij nl. de waarde van b opgelost uit de daarvoor geldende betrekking, welke oplossing wij door:

$$b = \varphi(v, T)$$

zullen voorstellen — de mogelijkheid onderstellende dat b ook van T afhangt — en hadden wij die waarde van b in de toestandsvergelijking gesubstitueerd, dan kan deze vergelijking een zeer ingewikkelde betrekking aannemen. Maar de algemeene gang, bijv. dat er beneden de kritische temperatuur een maximum- en een minimumdruk bestaat, is dezelfde gebleven. De kritische temperatuur is die waarbij die maximum- en minimumdruk samenvallen. En het kritisch punt wordt weder berekend uit de drie betrekkingen:

$$p = F(v, T)$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = 0$$

en

$$\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_T = 0$$

Konden wij dus alle storende invloeden buitensluiten, van capillaire en adsorptieverschijnselen afzien, de zwaartekracht opheffen, de temperatuur absoluut standvastig houden door de geheele ruimte heen, een volkomen zuivere stof zonder eenige vreemde bijmengselen aan de proef onderwerpen, en onderstellen dat het evenwicht plotseling intreedt, dan zouden wij beneden de kritische temperatuur twee homogene phasen van bepaalde eigenschappen naast elkander hebben, en zou juist bij het kritisch punt slechts ééne homogene phase van bepaalde eigenschappen aanwezig zijn.

Maar deze gestelde eischen zijn nimmer te vervullen. Reeds beneden de kritische temperatuur komen er afwijkingen voor. De rechte lijn der verdamping, evenwijdig aan de v-as, is waarschijnlijk nog nimmer door de proef verwezenlijkt, samenhangend met de omstandigheid dat men nog nimmer een volkomen zuivere stof heeft gehad. Steeds verandert het kookpunt, vooral als men de kritische temperatuur nadert, bij voortgezette distillatie. Verwarmt men in een gesloten vat een stof, die zich in vloeistof en damp gesplitst heeft, dan doet schudden van het vat de eigenschappen der vloeistof-phase

veranderen (EVERSHEIM. Phys. Zeitschr. 15 Juni 1903), waarschijnlijk samenhangend met de omstandigheid dat de zich gedurende de verwarming uitzettende vloeistof door die uitzetting en door de plaatsgrijpende verdamping inwendig afgekoeld wordt, en slechts langzaam door geleiding op de gedachte temperatuur wordt gebracht, en evenzeer afhangende van de aanwezige verontreiniging. Werkt de zwaartekracht dan is noch de dampphase noch de vloeistofphase homogeen. Volgens de formule der hydrostatica

$$dp = -\varrho g dh$$

behoort bij elke andere hoogte een andere dichtheid. Is deze omstandigheid bij temperaturen ver beneden de kritische van weinig beteekenis — bij de kritische temperatuur zelve is de invloed der zwaartekracht aanzienlijk. Schrijft men nl. de formule der hydrostatica in den volgenden vorm:

$$\frac{1}{\varrho}\frac{dp}{d\varrho} = -g\frac{dh}{d\varrho},$$

dan ziet men dat op dat punt der hoogte van het vat, waar inderdaad de kritische phase aanwezig is, en dus $\frac{dp}{d\varrho} = 0$ is, ook $\frac{dh}{d\varrho} = 0$ is of $\frac{d\varrho}{dh} =$ oneindig. Stelt men de opvolgende dichtheden dus grafisch voor, op een horizontale lijn de hoogte uitzettende, terwijl de dichtheden vertikaal uitgezet worden, dan verkrijgt men een kromme, welke voortdurend daalt, in den beginne de holle zijde naar beneden keert, op zeker punt een vertikale raaklijn heeft en een buigpunt terwijl verder de bolle zijde naar beneden gekeerd is. In de nabijheid van de kritische phase is er dus een snelle afwisseling van dichtheid.

Alleen van dezen hier beschreven *evenwichtstoestand* kan de toestandsvergelijking rekenschap geven, daar zij zich slechts met evenwichtstoestanden bezighoudt. Op welke wijze dat evenwicht tot stand komt, of dit naar gelang van de wijze van onderzoek eerst na langen of korteren tijd tot stand komt is een nieuwe vraag.

Nu heeft het in den laatsten tijd dikwijls de aandacht getrokken, dat, als men een in een gesloten glazen vat opgesloten hoeveelheid vloeistof langzaam verwarmt, de toestand van evenwicht bij de kritische temperatuur zoo langzaam intreedt, en men heeft gemeend daaruit te moeten besluiten, dat de vloeistof uit andere molekulen bestaat dan de damp. Zoo spreken DE HEEN, GALITZINE, TRAUBE en anderen van „molecules liquidogènes" en „molecules gazogènes". Voor den een zijn de vloeistof-moleculen meer samengesteld, voor den ander zijn zij, in overeenstemming met de beschouwingen welke ik

in mijn „Toestandsvergelijking en de theorie der cyklische bewegingen" gegeven heb, kleiner. En voor het langzaam intreden van het evenwicht beroept men zich dan op de langzame diffusies bij heterogene moleculen.

Maar dit beroep doet men ten onrechte. Bij mengsels van heterogene molekulen, welke niet in elkander kunnen overgaan, geeft de kinetische theorie behoorlijk rekenschap van de langzaamheid der diffusie, en deze theorie heeft zelfs den diffusie-coëfficiënt kunnen berekenen — maar hier betreft het molekulen, welke wel in elkander kunnen overgaan. En heeft in zulk een geval het intreden van den evenwichtsstand langen tijd noodig, dan moet men er rekenschap van geven dat, terwijl anders meer-atomige moleculen zoo verbazend snel ook hun inwendige bewegingen in harmonie kunnen stellen met bijvoorbeeld verandering der temperatuur, zij daarentegen in dit geval zich slechts langzaam zouden weten te schikken naar de veranderde omstandigheden.

Zoolang echter niet de werkelijke gelijkheid van temperatuur in het gesloten vat, en de volkomen zuiverheid der stof aangetoond is, is het onbewezen dat de vergrooting van b die ik ook hier heb aangenomen als het specifiek volume zich vergroot, hetzij dit een reëele of quasi-vergrooting is, merkbaren tijd noodig zou hebben om tot stand te komen.

Wel kan toegegeven worden dat door de variabiliteit van b de top der grenskromme verbreed en vlakker gemaakt wordt, en dat de kritische isotherme over een breeder gedeelte kan geacht worden bijna evenwijdig te loopen aan de v-as. En dat beteekent dat als er oorzaken van kleine drukverschillen aan te wijzen zijn, er groote densiteitsverschillen het gevolg van zullen zijn. Maar zijn die oorzaken van drukverschil er niet, dan mag men het bestaan van grootere densiteits-verschillen dan met de werking der zwaartekracht overeenkomt zelfs niet een *vertragingsverschijnsel* noemen. Want deze laatsten zijn toch ook evenwichtsverschijnselen.

Nog een opmerking van algemeenen aard, alvorens ik ten minste voorloopig deze beschouwingen over den invloed der variabiliteit van b eindig. Er is hierdoor rekenschap gegeven van de mogelijkheid van afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden. Is de wijze waarop b met het volume verandert, verschillend, o. a. reeds door andere verhouding van b_g en b_0, dan blijft de algemeene gang wel in hoofdzaak dezelfde, maar in de details komt verschil. Zelfs is de vraag bij mij opgekomen of het zoo merkbaar afwijkend gedrag van de stoffen, die hydroxyl in het molekuul bevatten, zuren, alcoholen, water, enz. en die in den gasvorm geen associatie tot dub-

belmolekulen vertoonen, en welke men dikwijls aanduidt door den naam van abnormale stoffen, wel toe te schrijven is aan associatie in den vloeistoftoestand.

Aan de hand van formule (6) (zie bladz. 102), komt de vraag op: is bij zulke stoffen ook de grootheid die ik $\frac{\partial P_b}{\partial b}$ heb genoemd misschien klein. Wijst die gemakkelijke vervanging van een der bestanddeelen misschien op zwakke binding. Daarmede moet dan een grootere variabiliteit in de afmetingen van het molekuul gepaard gaan. Dan zouden dus de zoogenoemde abnormale stoffen zulke zijn, waarvan het molekuul groote verandering van afmetingen ondergaan kan. Meerdere van zulke vragen doen zich op — maar ik zal daarop zonder nader onderzoek niet verder ingaan.

NASCHRIFT.

Onder het afdrukken van bovenstaande mededeeling ontvang ik een vriendelijk schrijven van Dr. Gustav Teichner, welke mij mededeelt, dat hij mij een der buisjes gevuld met CCl_4 heeft toegezonden, waarin hij door zwevende glaskogeltjes van nauwkeurig bepaald soortgelijk gewicht de groote verschillen in densiteit bij de kritische temperatuur frappant heeft weten aan te toonen. Zelf echter erkent hij uitdrukkelijk: dass diese Erscheinungen insofern keine Gleichgewichtszustände vorstellen, als die Phasen in Berührung mit einander sich aüsserst langsam (beim Rühren sofort) zu einer homogenen Mischung vereinigen.

Zooals ik hiervoor reeds heb opgemerkt, geeft de toestandsvergelijking slechts rekenschap van evenwichtstoestanden. Dat ik mij dan ook in deze mededeeling met deze anomaliën heb beziggehouden, ligt strikt genomen buiten mijn eigenlijk onderwerp. Ik heb er van gesproken, omdat ik ook een oogenblik in de verwachting verkeerde dat de door mij aangenomen variabiliteit van b dit langzaam intreden van een evenwicht zou kunnen verklaren. Zij kan dit echter alleen, als men aanneemt dat de grootte van het molekuul zich niet onmiddellijk naar T en v regelt — en dit schijnt mij ten slotte onwaarschijnlijk, ofschoon ik erken dat er molekulaire transformaties zijn welke inderdaad langzaam verloopen. De verwachting van Dr. Teichner, dat de theorie zou voeren tot twee werkelijke homogene phasen, die bij T_k tot een homogene phase zouden samenvloeien is bij werking der zwaartekracht onjuist — zooals trouwens reeds vroeger o. a. door Gouy is aangetoond. Niet het verschijnsel zelf zoo als het gezien wordt is anomaal — maar de grootte van de dichtheidsver-

schillen is anomaal. En nu schrijft mij Dr. TEICHNER wel, dat hij zich van gelijkheid van temperatuur vergewist heeft, maar een verschil in temperatuur van $^1/_{100}$ graad voert reeds tot zeer kenmerkelijk verschil in densiteit. Bij densiteiten welke grooter zijn dan de kritische is

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} > 7$$

en daar $7\frac{p}{T}$ van de orde van de eenheid is, zal, als in een punt de temperatuur $^1/_{100}$ graad te laag is, ook een vermindering in druk van circa $\frac{1}{100}$ atmosfeer zulk een phase, tenminste wat de druk betreft, in evenwicht houden. En een oorzaak die rekenschap geeft van een drukvermindering van $\frac{1}{100}$ atmosfeer geeft bij het bijna horizontaal loopen van de kritische isotherm in de nabijheid der kritische phase, ook rekenschap van groote verschillen in de densiteit.

Weder terug te willen gaan tot den tijd, toen men meende iets te verklaren, als men slechts van al of niet oplosbaarheid sprak, schijnt mij overigens niet navolgingswaard.

Plantenkunde. — De Secretaris biedt een Naschrift aan op de mededeeling van de Heeren C. A. J. A. OUDEMANS en C. J. KONING: „*Over eene nog onbekende, voor de tabakscultuur verderfelijke Sclerotinia* (*Sclerotinia Nicotianae* OUD. et KONING)".

Met het oog op de geringe afmetingen der bekers (apothecia) van *Sclerotinia Nicotianae*, zooals die in ons opstel werden afgebeeld (wijdte 0.8, diepte 0.2 mill.), achten wij het niet onbelangrijk meê te deelen, dat veel kloekere bekers verkregen werden van sclerotia, die op den 9en Maart jl. opnieuw, op de bekende wijze, in verschillende grondsoorten (bosch-humus, tuinaarde, zand, fijn gemalen herfstbladeren van Quercus en Fagus) werden uitgezaaid.

Nadat de proefschaaltjes, met glas overdekt, buiten vóór een raam waren neêrgezet, en 8 weken lang geen teekenen van leven hadden gegeven, werden in allen gesteelde bekers aan de sclerotia aangetroffen, maar die zich van de vroeger verkregene door aanzienlijker afmetingen onderscheidden. De bekers waren thans, in plaats van 0.8 mill. wijd en 0.2 mill. diep, 1.4—5.— mill. wijd en 0.2— 0.3 mill. diep, de stelen daarentegen veel korter, nl. afwisselend tusschen 1.5 en 9 mill., tegen 4—6 cent. in Maart.

Deze nieuwe maten komen meer met die van andere soorten van *Sclerotinia* overeen, en kunnen, meenen wij, niet anders dan onder den invloed eener mildere temperatuur, en daarmeê samenhangende krachtiger stofwisseling, zijn voortgebracht.

Het grootst aantal bekers, uit één sclerotium voortgesproten, bedroeg 12, zooals uit nevensstaande schets blijken kan.

De bijzondere kenmerken van bekers en stelen, waartoe o. a. de op eene apophysis gelijkende zwelling onder de bekers, en de ruwe oppervlakte der stelen behooren, waren bij de nieuwgewonnen exemplaren even goed aanwezig als bij de vroegere.

Ten slotte worde nog meêgedeeld dat de sclerotia, waarmêe de nieuwe proeven genomen werden, afkomstig waren van reinculturen, en dat tusschen den microscopischen bouw der vroeger en thans opnieuw onderzochte bekers en stelen geen verschil bestond.

Scheikunde. De Heer VAN BEMMELEN doet eene mededeeling over: *„Absorbtieverbindingen ingeval zij tot eene chemische verbinding of eene oplossing kunnen overgaan".*

Wanneer kolloïden, Hydrogels of andere Gels, uit oplossingen van zuren, bases, zouten zekere hoeveelheden in hun weefsel absorbeeren (even als zij na ontwatering water absorbeeren), dan hangt die hoeveelheid geabsorbeerde stof af 1°. van den bouw van het weefsel, hetwelk allerlei veranderingen kan ondergaan 2°. van den aard van de geabsorbeerde stof 3°. van de sterkte der eindoplossing zoodanig dat om meer te absorbeeren eene steeds toenemend sterkere oplossing der te absorbeeren stof noodig is, om evenwicht te vormen 4°. van de Temperatuur. In vorige mededeelingen heb ik uitvoerig uiteengezet, waarom deze bindingen niet als chemische verbindingen, naar eenvoudige vaste aequivalentverhoudingen waarin alle deelen even sterk aan elkander gebonden zijn, kunnen beschouwd worden maar als eene absorbtie van zuur, basis, zout, enz. enz., in het weefsel; dus naar allerlei verhoudingen, zoodanig dat de binding die voor kleine hoeveelheden zeer sterk is, al zwakker en zwakker wordt naarmate meer geabsorbeerd wordt. Ik heb daarvoor het woord *Absorptieverbinding* gebezigd [1]).

Na vroeger voor eenige Hydrogels (SiO_2, SnO_2, Al_2O_3 MnO_2) de verschijnselen der absorbtie in opl. van alkalien, eenige zuren, en eenige alkalizouten te hebben nagegaan, heb ik thans eenig onderzoek

[1]) Zie: Die Absorbtionsverbingen, Landw. Vers. Stat. (1888) 35. 72, en: Die Absorbtion von Stoffen aus Lösungen 1900. Zeits. Anorgan Ch. (1900) 23. 321

verricht in het geval, dat de geabsorbeerde stof met de hydrogel niet alleen eene absorbtieverbinding maar ook: hetzij eene scheikundige verbinding, hetzij eene oplossing kan vormen:

Ik koos daarvoor:

Hydrogel van SiO_2 en Barietoplossing

Hydrogel van Fe_2O_3 en Zwavelzuur.

Ofschoon dit onderzoek nog niet tot afsluiting is gebracht, zoo geeft eene publiekatie van JORDIS en KANTER, [1]) over de vorming en samenstelling van Silikaten inzonderheid van kiezelzure bariet en over de Hydrosols, mij aanleiding om reeds nu eenige uitkomsten mede te deelen.

1. *Hydrogel van Fe_2O_3 en Barietoplossing.*

Vooraf onderzocht ik de absorptie van de Bariet door een Hydrogel, welke daarmede geene scheikundige verbinding, althans onder die omstandigheden aangaat; namelijk de Hydrogel van Fe_2O_3.

Daarvoor werd door dialyse van eene opl. van Fe_2Cl_6 de Hydrosol bereid in verschillende sterkte. Bij alle dergelijke dialysen is het mij gebleken, dat het verwijderen van de stof, die door den wand van den dialysator naar buiten diffundeert, hoe langer hoe moeilijker gaat, naarmate de hoeveelheid afneemt, — in ons geval dus het zoutzuur (bovendien het chloorkalium bij de Hydrosol van SiO_2). Na eene dialyse van 2—3 weken werd zij gestaakt, en het nog aanwezige zoutzuurgehalte bepaald [2]), en bij de proefnemingen in rekening gebracht.

De Sol is in vierderlei sterkte bereid. De sterkste was bij opvallend licht de troebelste, men kan dus aannemen dat de kolloïddeeltjes in de vloeistof bij deze het grootst waren, het meest van de enkele waterdeeltjes gescheiden, a. g. het dichtst bij eene stolling.

Uit deze kolloïdale oplossing of Hydrosol wordt door geringe hoeveelheden in water opgeloste bases eene Hydrogel afgescheiden. Het koagulum is bij de Kali fijner (gaat eerst door de poriën van een papieren filtrum) dan bij Natron, terwijl Bariet het koagulum zeer spoedig tot afscheiding en bezinking brengt. Bij de volgende proefnemingen met Bariet is de Gel niet, zooals vroeger, gebruikt nadat zij even droog was geworden, maar de Gel is door toevoeging

---

[1]) Z. Anorgan. **34** (1303) 455, **35** 17, **36** 148.

[2]) De Hydrosol werd met veel ammonia gemengd en nog verdund, een tijd lang gekookt, en vervolgens het praecipitaat langdurig met het water uitgewasschen. Het filtraat werd gekoncentreerd, en daarin het Cl als AgCl bepaald. Eene nog nauwkeuriger bepaling door verhitting met Na_2CO_3 moet nog gemaakt worden.

van Barietoplossing gevormd en vervolgens een tijd lang met die oplossing geschud geworden.

TABEL I.

Oorspronkelijk aanwezig op 1 Mol Fe_2O_3 Mol. $Ba(OH)^2$		Eindoplossing.		Geabsorbeerd.	
		In 1 Gram mol. Water opgelost: mGr. molek. $Ba(OH_2)$	Mol. $BaCl_2$ in de geheele eindoploss.	Door 1 Mol. Fe_2O_3 Molek. $Ba(OH)^2$	Mol. $BaCl_2$ geabs. door de gansche Hydrogel.
Sol. I en II	0.11	Spoor	0.01 Mol. $BaCl_2$ +	0.1	0.01 Mol. $BaCl_2$ +
	0.25	0.04		0.16	
	0.7	0.21		0.24	
	1.0	0.39		0.29^6	
	1.1	0.41		0.30^9	
Sol. III	0.19	0.04	0.02^3	0.12	0.02^7
	0.33	0.10	0.02^2	0.17	0.02^7
	1.1	0.48	n. b.	0.27	n. b.
Sol. IV	0.25	0.13	0.07^5	0.12^5	0.04
	0.54	0.35	0.07^8	0.15	0.04^5
	0.96	0.63	0.08^7	0.21	0.04^3

De proefnemingen bewijzen weder dat voor dezelfde Sol de absorbtie geenszins den gang van de vorming eener scheikundige verbinding volgt, maar dat — welke ook de hoeveelheid hydrogel, de hoeveelheid oplossing en hare sterkte bedraagt — het bedrag der absorbtie bepaald wordt door de evenwichtskoncentratie der oplossing die zich instellen kan.

Zij leeren ook weder dat de koncentratie der eindoplossing in veel sterkere mate toeneemt dan de koncentratie der Hydrogel aan geabsorbeerde stof, en dat de toestand, waarin het ijzeroxyde in de Hydrogel verkeert, op den absorbtiekoefficient van invloed is.

Uit deze Tabel blijkt dat terwijl de eind-sterkte der opl. (in mGr. Mol. op 1 Grammol. water) rijst van 0.01 tot 0.4, de absorbtie (in Mol. Bariet op 1 Mol. Fe_2O_3) eerst sterk is, maar de toeneming spoedig minder en minder wordt, bijv.

	Eindsterkte	*Absorbtie*
	spoor	0.1
Sol I en II	0.01	0.16
	0.21	0.24
	0.4	0.30
Sol III	0.04	0.12
	0.10	0.17
	0.48	0.27

Desgelijks Sol IV.

De absorbtie van de Bariet door de Hydrogel van Fe_2O_3 komt dus overeen met die van een zout, zooals K_2SO_4 [1]), en heeft hetzelfde karakter als de absorbtie van andere bases of als die van zouten.

Hydrosol van Fe_2O_3 en zuren.

Eene geringe hoeveelheid van zwavelzuur of salpeterzuur, of zoutzuur in het weefsel wordt geabsorbeerd. Deze gel vermindert echter met den tijd, des te meer naargelang van de eindsterkte van het zuur; spoediger bij zoutzuur dan bij salpeterzuur en vooral bij zwavelzuur. Er heeft dus eene langzame omgekeerde werking plaats, waarbij de gel weder dunner wordt en ten slotte in eene oplosbare verbinding overgaat.

Voor de volgende proeven werd zwavelzuur genomen.

De hoeveelheid zwavelzuur die uit de oplossing verdwijnt is niet groot; men neme echter in aanmerking dat het molekulairgewicht van Fe_2O_3 groot is. Wanneer men bedenkt dat zuren en bases even goed en op dezelfde wijze als zouten door de gels in hun weefsel geabsorbeerd worden, in geval de gelstof tot geene chemische verbinding met dat zuur of die basis kan overgaan, dan is hier ook aan te nemen, dat die hoeveelheid zwavelzuur door de gel in onbepaalde, van de sterkte der oplossing afhankelijke verhouding geabsorbeerd wordt, en dat alzoo geen basisch zout in eene aequivalentverhouding gevormd wordt. Maar het komt niet zoo duidelijk aan den dag, dat meer zuur geabsorbeerd wordt, naarmate de eindoplossing sterker kan zijn, dewijl de omgekeerde werking al dadelijk een aanvang neemt. Als de oplossing, na de menging met de Sol, dadelijk of na korten tijd onderzocht werd, dan was er nog maar weinig ijzeroxyde in oplossing gekomen; bij sterkere oplossingen

[1]) Absorbtie van K_2SO_4 door de hydrogels van SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, BeO, Zie Landw. V. Stat. (1888) **35**. 74. 83.

natuurlijk iets meer. Na een dag was de opgeloste hoeveelheid vermeerderd, al naar gelang van de sterkte van de eindoplossing [1]).

TABEL II.

Volgnummer der proeven.	In 1 Gram molek. Water mGr. Mol. $Ba(OH)^2$ opgelost.	Molek. Zwavelzuur geabsorbeerd door 1 Mol. Fe_2O_3	% van het Fe_2O_3 opgelost.
	Dadelijk na de menging		
I	0.60	0.09^7	0.5 %
II	1.2	0.09	0.7 %
	Na 3 uren		
III	1.5	0.17^5	2.6 %
	Na 2 uren		
IV	3.1^5	0.14	3.2 %
	Na 1 dag		
V	0.29	0.06	1.8 %
VI	0.68	0.08^5	1.4 %
VII	0.62	0.07^5	3.4 %
	Na 2 dagen		
VIII	3.1^7	0.0	25.1 %

Deze uitkomsten laten zich aldus verklaren, dat ook deze absorbtie eenigen tijd vereischt, en dat zij ook in dit geval afhankelijk is van de sterkte der eindoplossing, maar dat zij intusschen weder afneemt naarmate de Gel oplost. Die oplossing heeft te meer en te spoediger plaats, naarmate de eindsterkte grooter is. Bij Nr. III waar de eindsterkte 1,5 Mol. zuur in 1 gr. Mol. H_2O bedroeg, was na 3 uren reeds 2,6% van het aanwezige ijzeroxyde opgelost, en bedroeg de absorbtie 0.17^5 Mol. zuur door 1 Mol. Fe_2O_3. Bij Nr. IV, met eene dubbele eindsterkte na twee uren, bedroeg het opgeloste ijzeroxyde 3,2%, en de absorbtie slechts 0.14 Mol. Voorts bij Nr. VIII, eene proef gelijk aan Nr. IV, was 25% van het Fe_2O_3 opgelost, en de geabsor-

[1]) In deze Tabel II en ook in de volgende is onder *Eindsterkte* te verstaan de gevondene sterkte der oplossing bij elke analyse, dus niet alleen, wanneer een blijvend evenwicht was ingetreden, maar ook gedurende de proefneming, als deze een bepaalden tijd was voortgezet.

beerde hoeveelheid zwavelzuur verdwenen. Het absorbtievermogen van de gel was dus opgeheven.

Dit opgeloste ijzeroxyde kan men aannemen als ferrisulfaat (dus met Ferri-ionen en Sulphaat-Ionen) in oplossing te zijn of wel, omdat de oplossing verdund is, ten deele gehydrolyseerd. Die hydrolyse schijnt nu van dien aard, dat dit ijzeroxyde nog met het zwavelzuur op de eene of andere wijze verbonden is (doch *niet* in chemische verbinding als $Fe_2(SO_4)_3$), zoodat het zich niet in den Soltoestand bevindt [1]).

De molekulaire toestand van de Fe_2O_3-Hydrogel wijzigt zich intusschen ongetwijfeld met den tijd, en wel te sneller naarmate meer zuur aanwezig is, in zulk eenen zin dat zij haar absorbtievermogen verliest en geschikt wordt om weder door het zuur in oplossing gebracht te worden [2]). Hoeveel van de Gel in een zekeren tijd in oplossing komt, hangt van de sterkte van het zuur af. Blijvende evenwichten tusschen omkeerbare werkingen kan men vermoedelijk niet verwachten, want de Hydrogel kan voortgaan zich te wijzigen in haren molekulairtoestand, zooals door mij van het ijzeroxyd onder verschillende omstandigheden waargenomen is.

Hydrosol van SiO_2 en Barietoplossing.

Eene geringe hoeveelheid Bariet brengt het Kieselzuur tot koagulatie. De Gel sluit eene groote hoeveelheid water in, en absorbeert

---

[1]) Zoo, wanneer $SnCl_4$ met water ontleed wordt onder hevige warmteontwikkeling in SnO_2 en 4HCl, blijft alles in oplossing; het Tinoxyd is nog op de eene of andere ons onbekende wijze met het zoutzuur tot eene oplossing verbonden, als een gehydrolyseerd Chloorwaterstof-tinoxyde. Maar allengs modificeert zich het tinoxyde in de oplossing en er ontstaat een Sol van SnO_2, waaruit een Tinoxyde met veranderde eigenschappen door vele stollingsmiddelen kan gekoaguleerd worden. Dit noemde men vroeger Metatinzuur, hetwelk nog allerlei modifikatien kan ondergaan zooals ik vroeger heb beschreven. In eene oplossing van een Ferrizout, bijv. Fe_2Cl_6, heeft zeer langzame overgang van de gehydrolyseerde deeltjes tot geheele scheiding tusschen Fe_2O_3 en zoutzuur plaats, wanneer de oplossing genoegzaam verdund is, en het zuur niet door dialyse weggevoerd wordt. Ten laatste zet zich uit de Sol op den bodem der flesch een Hydrogel van Fe_2O_3 af, terwijl het zoutzuur in oplossing overblijft.

[2]) Het omgekeerde heeft dus plaats als bij de Dialyse. Daar worden de molekulen van het opgeloste zout eerst gehydrolyseerd en dan allengs het zuur (bijv. zwavelzuur) of de bases (bijv. kali) door den wand weggevoerd ten gevolge der diffusie. De andere stof bijv. ijzeroxyde of kiezelzuur neemt den Soltoestand aan en houdt daarbij nog lang een zeer gering gedeelte van het overigens weggevoerde zuur of de basis vast. Vermoedelijk mag men bij vele stoffen allerlei tusschentoestanden aannemen, waarbij eerst nog ware oplossing bestaat en dan ook van de allengs kolloïdaal wordende stof nog een tijd lang een deel als zout door den wand gaat zooals bij de dialyse van Aluminium-sulfaat of -chloruur.

tevens een deel der Bariet. *Betrekkelijk* des te meer naarmate minder Bariet aanwezig is.

Wij kunnen hier, althans bij sterkere eindoplossingen, geen blijvend evenwicht verwachten, omdat de absorbtieverbinding allengs door eene chemische verbinding kan vervangen worden, welke in water slechts in geringe hoeveelheid oplosbaar is.

Kali en Natron brengen ook eene gelvorming teweeg, maar de Gel wordt spoedig tot oplossing gebracht. Hier heeft dus hetzelfde plaats als bij den Fe_2O_3-hydrogel met verdunde zuren, maar de wederoplossing van de Gel heeft bij de alkalien in veel korteren tijd plaats, vooral bij de Kali, zoodat men eene zwakke gelvorming slechts even waarnemen kan.

In de Gel is geene kristallijne afzetting waar te nemen. Is er echter meer dan $^1/_2$ Mol. Bariet op 1 Mol. SiO_2 geabsorbeerd, dan vormen zich allengs na langeren tijd (na 7 of meer dagen) uit de oplossing kristallen van Bariumsilikaat, die zich aan den wand afzetten. Wordt de Gel voortgebracht door eene oplossing die meer dan 1 Mol Bariet op 1 Mol. SiO_2 bevat, dan gaat al de Gel in korten tijd tot den kristallijnen toestand over, en vormen zich kleine maar goed gevormde kristallen. Van de moederloog door afwasschen bevrijd en luchtdroog gaf de analyse van 2 Gram:

SiO_2 BaO H_2O

$1.0^2 : 1 : 5,89$, dus is de formule: $SiO_2 . BaO . 6H_2O$. Het hydraatwatergehalte werd door eene tweede analyse bevestigd.

Dit zout behoudt zijn kristalwater, bij 15°, in eene ruimte waar de waterdampdruk afneemt van 10 tot 1 mm. Boven sterk zwavelzuur verliest het langzaam kristalwater; in 14 dagen slechts $\pm$ $^1/_6$. Na langen tijd daalde het watergehalte tot 1.4 Mol., maar de stof wordt daardoor geheel amorph. Men kan haar niet beschouwen als een hydraat met minder molekulen water. [1]).

Dit zout is eenigszins oplosbaar in water:

	mGr.Mol. $Ba(OH)^2$	mgr. Mol. SiO_2
1 Gr.Mol. water	0.087	0.1
lost op	0.106 . . .	0.096
(drie analysen) .	0.084	0.081

Dus gemiddeld 0,09 mGr. Mol, $BaOSiO_2$; anders berekend: zoo lossen 100 d. water 0.10^6 d. zout op; wij moeten aannemen, dat dit zout daarbij geheel gehydrolyseerd wordt; de oplossing reageert sterk alkalisch.

---

[1]) Het bestaan van een zout met 1 Mol. Hydraatwater is waarschijnlijk. Ik kom hierop nader terug.

In eene reeks proefnemingen werd bepaald, hoeveel Bariet uit de oplossing verdween [1]); daaruit werd de verhouding afgeleid van de door 1 Mol. SiO_2 geabsorbeerde Bariet en de sterkte der oplossing na de absorbtie, en wel: dadelijk na de menging van de Sol met de Barietoplossing, of na enkele uren, na 1 dag, na langeren tijd. Wanneer niet dadelijk werd afgefiltreerd, werden de fleschjes aanhoudend geschud.

Uit de onderstaande proeven (Tabel III) blijkt dat bij zwakke oplossingen die oorspronkelijk 0.1 Mol. $Ba(OH)^2$ of minder op 1 Mol. SiO_2 bevatten, de hoeveelheid Bariet die in oplossing blijft, minder bedraagt dan aan het in oplossing blijvende SiO_2 en aan de oplosbaarheid van het Bariumsilikaat beantwoordt. Dit wijst daarop dat in dat geval de Bariet grootendeels geabsorbeerd wordt, en dat niet zooveel Bariumsilikaat gevormd wordt, als opgelost zou kunnen blijven. Deze toestand blijft bestaan zelfs na zeer langen tijd.

TABEL III.

Oorspronkelijk aanwezig (in Mol.)		Na de proef. In de Gr.Mol. oplossing aanwezig.	
SiO_2	BaO	mgr. Mol. BaO	mgr. Mol. SiO_2
1 :	0.06	0.02[5]	0.10
1 :	0.08	0.03	0.09
1 :	0.11	0.04	0.13

De geheele hoeveelheid aanwezige Bariet is ruim voldoende om het in oplossing gebleven SiO_2 te verzadigen; toch is de hoeveelheid Bariet in de eindoplossing geringer dan de oplosbaarheid van Bariumsilikaat zou vereischen (0,09). Bij sterkere oplossingen wordt de Sol nog vollediger gekoaguleerd, want dan blijft aanvankelijk nog minder SiO_2 opgelost dan aan de oplosbaarheid van het Bariumsilikaat beantwoordt. Evenwel na eenigen tijd komt meer SiO_2 weder in oplossing; het gehalte rijst boven dat hetwelk aan de oplosbaarheid van het Bariumsilikaat beantwoordt, en neemt vervolgens weder af, om ten slotte standvastig te worden ($\pm$ 0.13 mGr. Mol. in 1 gr. Mol. water), hetzij zich kristallen van Bariumsilikaat hebben afgezet of niet, en welke de sterkte zij van de eindoplossing aan Bariet.

Dit alles blijkt uit:

---

[1]) Evenals bij de vorige proefnemingen van Tabel I en II werd alles gewogen, en de Bariet als Zwavelzure baryt bepaald. De filtratie van de Gel geschiedde onder beschutting tegen het koolzuur der lucht.

TABEL IV.

Aanwezig voor de proef op 1 Mol. SiO_2 Molek. $Ba(OH)^2$:	1 Gram Mol. Water houdt opgelost na de proef mGr. Molek. SiO_2:						
	Dadelijk na de menging	Na 3 uren	Na 1 dag	Na 1 week	Na 2 weken	Na 3 weken	Na 2 jaren
0.06			0.1				
0.07[5]			0.09				
0.11	0.14		0.13	0.13			0.14
0.2	0.18		0.16	0.18			0.14
0.3	0.07		0.18				
0.4	0.06	0.08	0.12 0.13	0.15[6]			
0.5[2]-0.5[5]	0.05	0.05	0.12[7]	0.16	0.20	0.22	
0.6				0.15			0.13[8] [1])
0.7			0.11				0.12 [1])

Ik kan uit deze proeven geenerlei verhouding afleiden tusschen de Bariet en het Kiezelzuur in de eindoplossing. Hetzij veel hetzij weinig Bariet in oplossing zij, de hoeveelheid SiO_2 is ten slotte dezelfde; bovendien zijn beide geheel gescheiden in oplossing.

In de volgende Tabel V zijn aangegeven de hoeveelheden door 1 Mol. SiO_2 (als hydrogel) geabsorbeerde Mol. $Ba(OH)^2$, en in Tabel VI de bijbehoorende Bariet in de oplossing na de absorbtie; beide na verschillende tijden. De proeven zijn gerangschikt naar de oorspronkelijke verhouding tusschen SiO_2 en BaO; de hoeveelheden SiO_2 waren ongeveer dezelfde, maar de hoeveelheden water bij elke proef liepen wat uiteen. Ten slotte komt het bij de absorbtie slechts op de verhouding tusschen de beide eindkoncentratien aan, dat is: de eindsterkte van de Hydrogel aan geabsorbeerde Bariet en de sterkte van de eindoplossing aan opgeloste Bariet.

De cijfers van Tabel V en VI schijnen mij aan te wijzen, dat de Hydrogel dadelijk bij het stollen Bariet in zijn weefsel absorbeert, en dat die absorbtie bij sterkere eindoplossingen nog eenige dagen toeneemt (in verband met die sterkte) zoodat de sterkte der eindoplossing afneemt, waarna beide een grens naderen, $\pm$ 0,55 Mol. $Ba(OH)^2$ in 1 Mol. SiO_2 voor de absorbtie, en 0,3 tot 0,2 Mol. $Ba(OH)^2$ in

[1]) Bij deze proeven hebben zich kristallen van Kiezelzure baryt gevormd en aan den glaswand afgezet.

TABEL V.

Volgnummer.	Aanwezig vóór de proef op 1 Mol. SiO_2: Molek. $Ba(OH)^2$	Geabsorbeerd: Molek. $Ba(OH)^2$ op 1 Mol. SiO_2						
		Dadelijk na de menging	Na 3 uren	Na 1 dag	Na 1 week	Na 2 weken	Na 3 weken	Na 2 jaren
I	0.06			0.05[2] / 0.05[4]				
II	0.07[5]			0 06				
III	0 11	0.08		0 1				0.09[5]
IV	0.21	0.14		0.20	0.19			0.20
V	0.3	0.18[5]		0.2				
VI	0.4	0.20	0 25	0.32 / 0.30	0.37			
VII	0.52 0.55	0.19	0 32 [1])	0.46	0.50	0 51	0.55	
VIII	0.6				0.56			0.57 [3])
IX	0.7	0.2			0.57[5]			0.62 [4])
X	0.7-0.1				0.70 / 0.77 / 0.95 [2])			

1 Gr. Mol. water voor de oplossing. Hoe slapper de oplossing, hoe sneller evenwicht, en hoe meer betrekkelijk geabsorbeerd wordt, in overeenstemming met de algemeene waarneming dat de absorbtiekracht afneemt naarmate meer geabsorbeerd is. Vervolgens schijnt zich ook te bevestigen (Tabel VII), dat eene toeneming van de koncentratie van de Gel eene veel sterkere toeneming van de konc. der opl. eischt; voor slappere oplossingen komt dit reeds dadelijk uit, maar voor sterkere eerst na 1 dag, of zelfs meerdere dagen,

Als de absorbtie en dien overkomstig ook de sterkte der eindoplossing de bovenvermelde grens bereikt heeft, of deze overschreden, dan zetten zich na langeren tijd kristallen van Bariumsilikaat uit de vloeistof af (Proef VIII en IX op de Tabellen V en VI). Is zooveel Bariet aanwezig, dat de grens nog verder kan overschreden worden (Proeven X), dan zetten zich reeds binnen een week kristallen af.

[1]) Na eenige uren meer 0.30 / 0.36

[2]) Kristallen van Kieselz.bariet gevormd, waardoor de absorbtiecijfers te hoog zijn.

[3]) Eenige kristallen.

[4]) Meer kristallen gevormd, waardoor het absorbtiecijfer te hoog is.

TABEL VI.

Volgnummer.	Aanwezig vóór de proef op 1 Mol. SiO_2: Molek. $Ba(OH)^2$	In oplossing na de proef in 1 Gram Mol. Water: mGr. Mol. $Ba(OH)^2$						
		Dadelijk na de menging	Na 3 uren	Na 1 dag	Na 1 week	Na 2 weken	Na 3 weken	Na 2 jaren
I	0.06			0.022 0.027				
II	0 07[5]			0.03				
III	0.11	0.07			0.04			0.04
IV	0.21	0.08		0.06[5]	0.07			0.06[3]
V	0.3	0.27		0.12[5]				
VI	0.4	0.47	0 30	0.20 0.19[5]	0.14			
VII	0.52–0.55	0.64	0.42 [1])	0.21 0.25 0.19	0.12	0.10	0.09	
VIII	0.6				0.25			0.18 [2])
IX	0.7	1.0			0.32			0.20 [2])
X	0.7–1.0				0.30-0.25 [2])			

TABEL VII.

	Na één dag: mGr. Mol. $Ba(OH)^2$								
Geabsorbeerd door 1 mGr. Mol. SiO_2	0.05[2]	0.06	0 1	0 21	0.27	0.31	0.46		
Opgelost in 1 Gram Mol. Water	0.02[5]	0.03		0 06[5]	0.12	0.2	0.22		
	Na 7 dagen: mGr. Mol. $Ba(OH)^2$								
Geabsorbeerd door 1 mGr. Mol. SiO_2			0.1	0.19		0.37	0.50	0.56	0.57[5]
Opgelost in 1 Gram Mol. water.			0.04	0.07			0.12?	0.25	0.32

[1]) Na eenige uren.
0.38
0.37

[2]) Kristallen afgezet.

Is er overmaat van Bariet oorspronkelijk aanwezig, dan zet zich de Hydrogel met de geabsorbeerde baryt zeer spoedig geheel en al in kristallen van Bariumsilikaat ($SiO_2 . BaO . 6H_2O$) om, dus in een chemische verbinding.

Hoe dat geschiedt, is niet te zeggen. Of er sprake kan zijn: 1°. omdat de oplossing eerst rijker wordt aan Kiezelzuur en Bariet dan aan de oplosbaarheid van gekristalliseerd Bariumsilikaat beantwoordt, 2°. omdat de langzaam zich afzettende kristallen zich tegen het glas afzetten, — dat de geleiachtige stof onder den invloed van de Bariet eerst tijdelijk moet oplossen, en dat de kristallijne verbinding zich dus allengs uit die oplossing moet afzetten, dan wel of de geleiachtige absorbtieverbinding zich onmiddellijk omzet, — dat is nog niet uit te maken. Voortgezette onderzoekingen, ook van andere absorbtieverbindingen der Gels zullen zoo ik hoop daarover licht verspreiden.

Leiden. Anorgan. Ch. Labor. der Univers.

Physiologie. — De Heer W. Einthoven doet een mededeeling uit het physiologisch laboratorium te Leiden, getiteld: „*De snaargalvanometer en het menschelijk electrocardiogram.*"

In den Bosscha-feestbundel van de Archives Néerlandaises [1]) werd het principe van een nieuwen galvanometer vermeld en tevens de theorie van het instrument behandeld. Hier moge het een en ander volgen, dat zijn praktische bruikbaarheid in het bijzonder voor electrophysiologische metingen kan aantoonen.

In herinnering mag worden gebracht, dat het werktuig in hoofdzaak bestaat uit een verzilverden kwartsdraad, die als een snaar is gespannen in een sterk magnetisch veld. Wordt een electrische stroom door den draad geleid, dan wijkt deze loodrecht op de richting der magnetische krachtlijnen uit, terwijl het bedrag der uitwijking met behulp van een mikroskoop met oculair-micrometer direct kan worden gemeten.

Welke gevoeligheid kan op deze wijze worden bereikt?

Sinds de bovengenoemde publicatie zijn een aantal niet onbelangrijke verbeteringen in het bestaande werktuig aangebracht, waardoor men o.a. in staat wordt gesteld, de snaar, — thans een kwartsdraad ter dikte van 2,4 μ en met een weerstand van 10 000 Ohm, — zeer zwak te spannen. Regelt men de snaarspanning zóó, dat een uitslag al naar gelang van de excursie in ongeveer 10 of 15 sec.

[1]) W. Einthoven. Un nouveau galvanomètre. Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Ser. II, Tome VI, p. 625. 1901.

wordt volbracht, dan correspondeert bij toepassing van een 660-voudige vergrooting iedere millimeter verplaatsing van het snaarbeeld met een stroom van 10^{-11} Amp. Daar in deze omstandigheden zooals bij de bespreking der bijgevoegde platen nog nader blijken zal, een verplaatsing van 0,1 mM. nog merkbaar is, kunnen dus nog stroomen van 10^{-12} Amp. worden aangetoond.

Voor zoover mij bekend is, is geen andere galvanometer in staat, om met zekerheid de aanwezigheid van even zwakke stroomen te demonstreeren. De snaargalvanometer neemt aldus in het praktisch gebruik een plaats in naast de gevoeligste galvanometers van andere constructie en moet onderscheiden worden van de zoogenaamde oscillographen, die slechts op veel sterkere stroomen reageeren.

De kracht, die de snaar doet uitwijken, wanneer zij zich in een veld van 20 000 *CGS*-eenheden bevindt en door een stroom van 10^{-12} Amp. wordt doorstroomd, is zeer klein en laat zich voor een lengte van 12,5 cM. berekenen op $2{,}5 \times 10^{-11}$ gram of nog vier maal minder dan een tienmillioenste milligram.

Door de snaar sterker te spannen, wordt haar beweging sneller, doch de uitslag voor de stroomsterkte kleiner. Het kost geen moeite, om de snaar juist zooveel te spannen, dat een stroom van gegeven sterkte een vooraf bepaalden uitslag veroorzaakt, zooals uit de photogrammen van nevensgaande beide platen kan blijken. Deze photogrammen zijn op dezelfde wijze verkregen als de vroeger beschreven [1]) capillair-electrometrische krommen. Het 660-voudig vergroote beeld van het midden der snaar wordt op een spleet geworpen, die loodrecht op het snaarbeeld staat. Vóór de spleet bevindt zich een cylinderlens, wier as evenwijdig aan de spleetrichting loopt, terwijl achter haar een photographische plaat in de richting van het snaarbeeld wordt voortgeschoven. Tegelijkertijd, dat aldus de bewegingen der snaar worden geregistreerd, wordt naar de voortreffelijke methode van Garten [2]) een coördinatenstelsel op de gevoelige plaat ontworpen. Hiervan worden de horizontale lijnen verkregen door een glazen millimeterschaal dicht vóór de gevoelige plaat op te stellen, zoodat de scherpe schaduwen der schaalverdeeling op de plaat vallen, terwijl de verticale lijnen haar ontstaan danken aan een gelijkmatig draaiende schijf met spaken, die het op de spleet vallende licht intermitteerend onderscheppen. De onderlinge afstand der verticale lijnen is in onze

---

[1]) Zie verschillende opstellen in Pflüger's Arch. f. d. gesammte Physiol. en in „Onderzoekingen" physiol. laborat. Leiden, 2e Reeks.

[2]) Dr. Siegfried Garten. Ueber rhythmische elektrische Vorgänge im quergestreiften Skeletmuskel. Abhandl. der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. zu Leipzig. Mathem. phys. Classe, Bd. 26, No. 5. S. 331. 1901.

photogrammen evenals de onderlinge afstand der horizontale ongeveer = 1 mM. genomen, terwijl elke vijfde lijn wat dikker is. Deze laatste eigenaardigheid kan gemakkelijk in het coördinatenstelsel worden aangebracht door in de glazen millimeterschaal vóór de gevoelige plaat elke vijfde streep iets dikker te trekken, terwijl ook van de spaken der draaiende schijf om de vijf één breeder moet worden gemaakt.

Het eerste photogram, fig. 1, Plaat I, stelt de uitslagen der snaar voor, terwijl door den galvanometer achtereenvolgens stroomen van 1, 2 en 3 $\times$ 10^{-9} Amp. worden gezonden. In het coördinatenstelsel heeft een abscislengte van 1 mM. de waarde van 0,1 sec.; terwijl een ordinaatlengte van 1 m.M. = 10^{-10} Amp. is. Hoewel het snaarbeeld een groote breedte heeft en, — zooals bij de toegepaste 660-voudige vergrooting ook te verwachten is, — geen volkomen scherpe randen bezit, kan toch zijn verplaatsing in het coördinatenstelsel gemakkelijk tot 0,1 mM. nauwkeurig worden bepaald. Men vergelijke daartoe slechts een der randen van het beeld vóór en na den uitslag, en kan zich dan òf bij directe beschouwing met het bloote oog, òf met behulp van een loupe overtuigen, dat de uitslag, die gemaakt is, minder dan 0,1 mM. verschilt van het opgegeven bedrag. De stroomsterkten worden dus in het photogram tot een waarde van 10^{-11} Amp. nauwkeurig gemeten.

Men ziet, dat de uitslagen nauwkeurig evenredig zijn aan de stroomsterkten, dat zij aperiodisch zijn en dat zij, al naar gelang van hun grootte in 1 tot 2 seconden worden volbracht. De sterke demping der beweging moet aan luchtweerstand worden toegeschreven, want tijdens het registreeren der krommen was in de galvanometerketen een weerstand van 1 Megohm ingelascht, waardoor de gewone electromagnetische demping nagenoeg geheel was opgeheven.

Spant men de snaar tienmaal zwakker, dan wordt de galvanometer ook tienmaal gevoeliger en kunnen, zooals boven reeds werd vermeld, nog stroomen van 10^{-12} Amp. worden waargenomen. Maar bij deze groote gevoeligheid blijven de uitslagen niet meer evenredig aan de stroomsterkten en kan de snaarbeweging moeilijk worden geregistreerd, daar de kwartsdraad zich niet meer volkomen in een plat vlak verplaatst. Toch is het instrument dan voor directe waarneming met het mikroskoop nog bruikbaar.

Uit fig. 2, Plaat I, kan blijken, dat de uitslagen naar rechts en links — in de figuur overeenkomende met uitslagen naar boven en beneden — even groot zijn. De bewegingssnelheid der gevoelige plaat is onveranderd gebleven, dus correspondeert weder een abscis van 1 mM. met een tijd van 0,1 sec. Maar de snaar is 200 $\times$ sterker

gespannen, zoodat 1 mM. van een ordinaat 2×10^{-8} Amp. voorstelt. Een stroom van 4×10^{-7} Amp. wordt afwisselend in de eene en in de andere richting door den galvanometer gezonden en veroorzaakt dus uitslagen van 20 mM. naar rechts en even veel naar links. Men overtuigt zich gemakkelijk, dat deze uitslagen tot op 0,1 mM. nauwkeurig aan elkaar gelijk zijn.

De snaarbeweging is zeer snel, zoodat de snaar tijdens haar uitslag slechts een geringe schaduw op de gevoelige plaat kan werpen. De opgaande en neergaande, zoo goed als verticale lijnen, die in het oorspronkelijke negatief nog als zeer dunne strepen zichtbaar zijn, zijn in het gereproduceerde photogram weggevallen.

In fig. 3, Plaat I, is een snaarbeweging afgebeeld bij het plotseling in- en uitschakelen van een stroom van 3×10^{-8} Amp. De gevoelige plaat is met een $10 \times$ grootere snelheid voortbewogen en de snaar is $10 \times$ sterker gespannen dan in fig. 1, dus Absc. 1 mM. $= 0{,}01$ sec. en Ordin. 1 mM. $= 10^{-9}$ Amp. De galvanometerketen bevat weder 1 Megohm, zoodat dezelfde oorzaken voor de demping werkzaam zijn als in fig. 1. Terwijl de beweging nog aperiodisch is, is zij echter wegens de $10 \times$ grootere kracht, waarmede een uitslag wordt volbracht, ook $10 \times$ sneller, hetgeen men gemakkelijk beoordeelen kan, wanneer men de groote neergaande kromme van fig. 1 met een der krommen van fig. 3 vergelijkt, of beter nog, de krommen van beide figuren in diapositieven op elkaar legt. Men zal dan zien, dat zij elkaar volkomen bedekken, en daar bij de eene figuur de bewegingssnelheid der gevoelige plaat $10 \times$ grooter is dan bij de andere, wordt hierdoor bewezen, dat ook de uitslag der snaar in het eene geval tienmaal sneller plaats grijpt dan in het andere. Tevens wordt hierdoor aangetoond, dat in onze omstandigheden de luchtweerstand, dien de snaar bij haar beweging ondervindt, evenredig toeneemt met de bewegingssnelheid der snaar zelve.

Bij het registreeren der krommen van de figuren 4 en 5 van Plaat I is de bewegingssnelheid der gevoelige plaat opgevoerd tot 250 mM. per sec., dus is Absc. 1 mM. $= 0{,}004$ sec. De plaat begint haar beweging langzaam en bereikt de genoemde snelheid eerst, nadat zij een weg van 4 tot 5 cM. heeft afgelegd, terwijl de spaken der draaiende schijf steeds nauwkeurig om de 0,004 sec. haar schaduw op de plaat werpen. Vandaar dat het coördinatenstelsel op het eerste zesde deel van het photogram in de richting der abscissen is samengedrukt.

In fig. 4 is Ordin. 1 mM. $= 2 \times 10^{-8}$ Amp., terwijl in fig. 5 Ordin. 1 mM. $= 3 \times 10^{-8}$ Amp. is. Uit beide figuren tezamen leert men de grenswaarde kennen der gevoeligheid, waarbij de snaarbe-

weging nog juist aperiodisch is. In fig. 4 is plotseling een stroom van 4×10^{-7} Amp., in fig, 5 een stroom van 6×10^{-7} Amp. door den galvanometer gezonden en weer afgebroken. Men ziet, dat de uitslag in fig. 4 nog aperiodisch is en in ongeveer 0,009 sec. wordt volbracht, terwijl in fig. 5 de beweging oscilleerend begint te worden en voor een enkelen heen- of weergang 0,006 sec. in beslag neemt. De gevoeligheid, waarbij de snaar een beweging maakt, die op de grens tusschen een aperiodische en een oscilleerende beweging in is gelegen, moet dus bedragen 1 mM. uitslag voor een stroom tusschen 2 en 3×10^{-8} Amp.

Bij het schrijven van de figuren 4 en 5 is in de galvanometerketen slechts een onbeteekenende weerstand geschakeld, zoodat zich hier naast de wrijving der lucht nog de gewone electromagnetische demping tegen de beweging verzet.

Thans mogen nog eenige bijzonderheden worden vermeld, die op de 5 genoemde photogrammen van Plaat I gezamenlijk betrekking hebben.

Om het snaarbeeld op alle plaatsen van het gezichtsveld even scherp te krijgen, moet zich de snaar in een plat vlak bewegen, dat loodrecht staat op de optische as van het projectie-mikroskoop. Een verplaatsing der snaar van 0,5 μ in de richting dezer optische as is voldoende, om bij de door ons toegepaste vergrooting een merkbaar dof worden van het beeld te veroorzaken. De photogrammen toonen aan, dat deze verplaatsing niet geschiedt.

Men merke verder de groote constantie van het nulpunt en de gelijkheid der uitslagen op en, — wat voor de praktijk van het werktuig bij electro-physiologische metingen in 't bijzonder van beteekenis is, — de mogelijkheid, om het instrument nauwkeurig een vooraf bepaalde gevoeligheid te geven. Reeds met het bloote oog kan aan bijna alle figuren van Plaat I worden gezien, dat men hierin slaagt met minder dan 0,1 mM. afwijking bij een uitslag van 40 of 30 mM., d. i. dus met een fout, die kleiner is dan 2,5 of 3 pro mille. Alleen in fig. 5 ziet men een werkelijk te kort van ongeveer 0,1 mM., dat echter met eenige meerdere zorg ook had kunnen worden vermeden.

Het behoeft nauwelijks te worden vermeld, dat de galvanometer ongevoelig is voor variaties van het magnetisch veld der omgeving. Verder ondervindt hij geen zeer grooten invloed van de dreuning van den bodem. Hij staat op denzelfden steenen pijler, waarop een groote blikken schijf met spaken door een elektromotor snel wordt rondgedraaid. Deze electromotor staat slechts eenige centimeters van den galvanometer verwijderd, terwijl een tweede dergelijke motor, die aan een zwaar vliegwiel is verbonden en de beweging der ge-

voelige plaat bewerkstelligt, iets verder weg op denzelfden pijler bevestigd is. Toch bemerkt men in de photogrammen geen spoor van den invloed van mechanische dreuningen.

Het eerste electro-physiologisch onderzoek, dat wij met den snaargalvonometer hebben verricht, is dat naar den vorm van het door AUG. D. WALLER [1]) ontdekte menschelijk electrocardiogram. Tot nog toe kon dit alleen met behulp van den capillair-electrometer worden verkregen. Doch de kromme, die door dat werktuig geschreven wordt, geeft bij het gewone bekijken een geheel onjuiste voorstelling van de wisselingen in potentiaalverschil, die zich tijdens het registreeren werkelijk hebben voorgedaan. Om deze te leeren kennen moet men ze berekenen uit den vorm der geregistreerde kromme en de eigenschappen van de gebruikte haarbuis. Zoo komt men tot de constructie van een nieuwe kromme, welker vorm de juiste uitdrukking is van de werkelijk geheerscht hebbende potentiaalschommelingen.

Ter toelichting moge een voorbeeld dienen. [2])

Onderstaande fig. 1 stelt de geschreven kromme voor van het

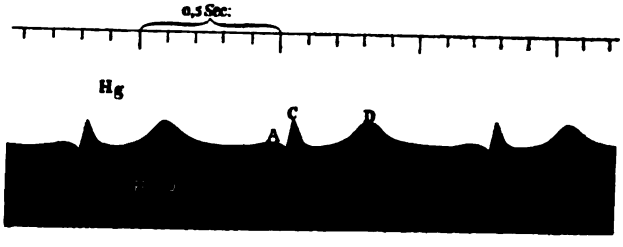


Fig. 1.

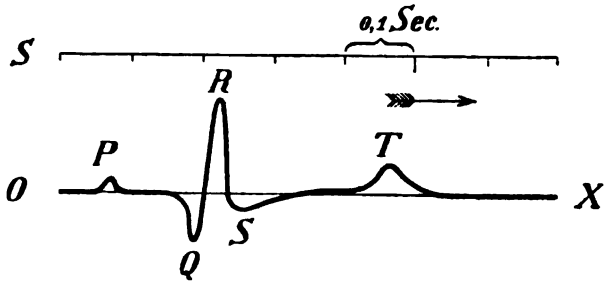


Fig. 2.

[1]) AUGUSTUS D. WALLER. On the electromotive changes, connected with the beat of the mammalian heart and of the human heart in particular. Philosoph. Transactions of the Royal Society of London, vol. 180 (1899), B, pp. 169—194.

[2]) Zie PFLÜGER's Arch. Bd. 60. 1895 en „Onderzoekingen". Physiol. laborat. Leiden. 2e Reeks. Dl. 2.

electrocardiogram van den heer v. D. W. bij stroomafleiding van rechter- en linkerhand, terwijl fig. 2 de geconstrueerde kromme weergeeft. De verschillen springen in het oog. Men vergelijke vooral de toppen *C* en *D* in de geregistreerde kromme met de overeenkomstige toppen *R* en *T'* in de geconstrueerde figuur. Alleen deze laatste geeft de verhouding der tophoogten juist weer.

Wij zullen thans trachten, den snaargalvanometer als hulpmiddel van onderzoek met den capillair-electrometer te vergelijken, en moeten dan in de eerste plaats rekening houden met de omstandigheid, dat door den uitslag van den snaargalvanometer een stroomsterkte, door den uitslag van den capillair-electrometer een electrische spanning gemeten wordt. Doch hieromtrent merken wij op, dat telkens, wanneer men wisselingen in spanning of stroomsterkte meet, de kwikmeniscus zoowel als de snaar in beweging verkeeren. En tijdens de beweging moet de capillair-electrometer door *electrischen stroom* worden geladen of ontladen, terwijl de snaar in het magnetische veld een tegengestelde *electromotorische kracht* ontwikkelt. Bovendien moet bij standvastigen, grooten weerstand met te verwaarloozen zelfinductie, zooals bij electro-physiologisch onderzoek steeds voorkomt, de stroomsterkte van oogenblik tot oogenblik evenredig zijn aan de werkzame electromotorische kracht. Zoodat het principieele verschil, dat er tusschen den electrometer en den galvanometer bestaat, geen beletsel behoeft te zijn voor de onderlinge vergelijking van beide instrumenten.

De snaargalvanometer biedt boven den capillair-electrometer verschillende voordeelen aan. Vooreerst zal in vele gevallen en thans in het bijzonder bij het schrijven van het menschelijk electrocardiogram de uitslag van den snaargalvanometer sneller en grooter zijn dan van den capillair-electrometer. Verder is de capillair-electrometer minder nauwkeurig wat betreft de constantie der uitslagen, hun evenredigheid aan de potentiaal-verschillen en hun gelijkheid naar de twee tegengestelde richtingen.

De projectie van een sterk vergroot beeld van den kwikmeniscus kan niet zoo scherp plaats hebben als van de snaar, en men is niet in staat, de gevoeligheid van den capillair-electrometer op een vooraf bepaald bedrag te regelen. De electrische isolatie van den snaargalvanometer is veel gemakkelijker tot stand te brengen dan van den capillair-electrometer en een verschijnsel als het „kruipen" komt bij den galvanometer niet voor.

In den capillair-electrometer wordt de beweging van den meniscus o.a. gedempt door de wrijving van kwik en zwavelzuur bij hun strooming door een nauwe buis. Onzichtbaar kleine verontreinigingen

kunnen de beweging van den kwikmeniscus bemoeilijken en zelfs geheel beletten. Menige haarbuis moest reeds na een betrekkelijk kort gebruik door een nieuwe worden vervangen, omdat de beweging van den meniscus „hokte". In den snaargalvanometer daarentegen zijn een luchtdemping en een electromotorische demping werkzaam, welke beide aan regelmatigheid niets te wenschen overlaten. De electromotorische demping kan bovendien door verandering der veldsterkte en van den weerstand in de galvanometerketen naar willekeur worden gewijzigd.

Op de bijgevoegde Plaat II ziet men van een zestal personen de electrocardiogrammen afgebeeld, die met behulp van den snaargalvanometer zijn geschreven. In het coördinatenstelsel heeft een abscis voor 1 mM. de waarde van 0,04 sec., terwijl een ordinaat van 1 mM. een spanning van 10^{-4} Volt vertegenwoordigt. Door de keuze van deze ronde getallen voldoet de kromme in 't algemeen aan de eischen die gesteld zijn door de internationale commissie voor de unificatie der methoden in de physiologie.

De beweging van den kwartsdraad was, zooals men aan de normaalkrommen aan het einde van ieder photogram zien kan, aperiodisch en zeer snel, zoodat het geschreven electrocardiogram vrij wel de juiste uitdrukking voorstelt van de schommelingen in potentiaalverschil, die tusschen rechter- en linkerhand van den proefpersoon hebben geheerscht. Dit geldt voor de lagere toppen *P*, *Q*, *S* en *T* in den regel zonder merkbare fout. Voor den hoogen en scherpen top *R* echter zou vooral in de photogrammen 8 en 9 een correctie moeten worden aangebracht, en wel zou de uiterste spits van den top een weinig meer links en bovenwaarts moeten worden verplaatst. De vereischte correctie blijft evenwel klein en bedraagt naar een globale schatting voor de verplaatsing naar links minder dan 0,2 mM. en voor de verhooging minder dan 1 mM.

Het photogram n° 8 stelt het electrocardiogram voor van denzelfden persoon, wiens capillair-electrometrische kromme in de tekstfiguur is afgebeeld. Vergelijkt men de geregistreerde kromme van fig. 8, Plaat II, met de vroeger geconstrueerde kromme van fig. 2 in den tekst, dan valt het op, dat beide zeer veel met elkaar overeenkomen. De toppen *P*, *Q*, *R*, *S* en *T* komen niet alleen in beide krommen voor, maar hebben ook in beide dezelfde betrekkelijke hoogte.

In de geconstrueerde kromme is 1 Millivolt ordinaatlengte aan 0,1 sec. abscislengte gelijk gemaakt, terwijl in de galvanometerkromme 1 Millivolt ordinaatlengte met 0,4 sec. abscislengte overeenkomt. De galvanometerkromme is dus in de richting der abscissen samengedrukt, hetgeen ook reeds bij het oppervlakkig bekijken der krommen

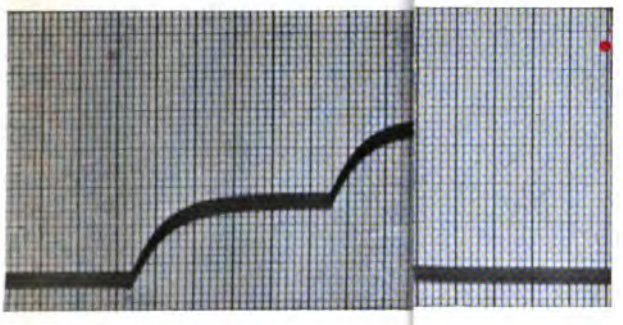
kan worden opgemerkt. Verder maakt de galvanometerkromme wegens de geleidelijke overgangen van den eenen top naar den anderen den indruk van in de kleine bijzonderheden meer met de natuur overeen te komen dan de geconstrueerde kromme. Uit den aard der zaak konden slechts een beperkt aantal punten dezer laatste nauwkeurig worden berekend, terwijl men het overige deel der lijn moest construeeren door de berekende punten zoo geleidelijk mogelijk met elkaar te verbinden. Maar deze kleine verschillen zijn onbeteekenend.

Het mag eenige bevrediging schenken, dat met behulp van het nieuwe instrument langs anderen weg en op eenvoudige wijze een volkomen bevestiging wordt gevonden van de resultaten, die vroeger met behulp van den capillair-electrometer en door bemiddeling van min of meer uitvoerige berekening en constructie waren verkregen. Want hierdoor wordt een tweeledig bewijs geleverd: Vooreerst voor de deugdelijkheid der theorie en de praktische bruikbaarheid van de vroeger toegepaste methoden en vervolgens voor de juistheid en nauwkeurigheid van het nieuwe instrument zelf.

De zes electrocardiogrammen van Plaat II zijn uit een grooter aantal uitgezocht en naar de afmetingen van den benedenwaarts gerichten top Q, zie de tekstfiguur, gerangschikt. Bij 6 en 7 blijft de kromme op de plaats, waar Q zich zou moeten bevinden, boven de nullijn der diastole; bij 8 en 9 is Q slechts klein, bij 10 en 11 daarentegen groot. De nummers 6 en 11 geven in dit opzicht de uitersten aan, die in onze verzameling van electrocardiogrammen voorkomen, terwijl daarentegen n°. 8, dat van den Heer v. D. W., een soort norm voorstelt, waarmede wij alle andere nummers gemakkelijk kunnen vergelijken.

Merkwaardig is de constantie van den vorm der kromme voor een bepaald persoon. Deze vorm schijnt in den loop van tijd zelfs zóó weinig te veranderen, dat men met slechts geringe oefening menig individu aan zijn electrocardiogram kan herkennen.

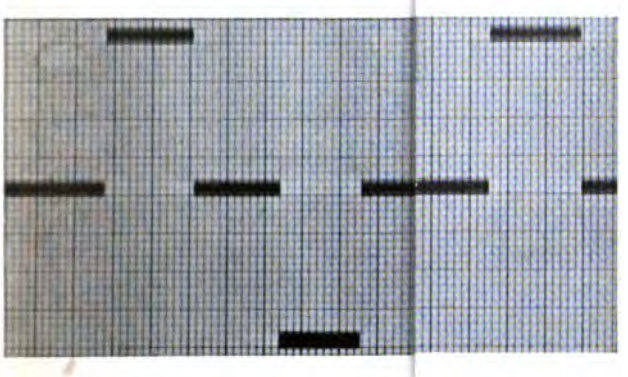
Wij eindigen dit opstel met een opmerking over de kleine onregelmatige trillingen, die in de meeste electrocardiogrammen voorkomen, waar zij een hoogte van 0,1 tot 0,5 mM. en meer kunnen bereiken, doch die soms ook geheel kunnen uitblijven, zooals bijv. in n° 6 van den Heer A. Deze trillingen worden niet veroorzaakt door dreuningen van den bodem of andere onregelmatigheden, die aan een gebrekkige techniek van het onderzoek zouden moeten worden toegeschreven, hetgeen gemakkelijk wordt bewezen door de trilvrije normaalkromme, die aan het einde van nagenoeg elke reeks van electrocardiogrammen werd geschreven. Zij moeten dus worden teweeggebracht door electromotorische werkingen in het menschelijk



1.

Absc 1 mM. = 0,1 Sec.

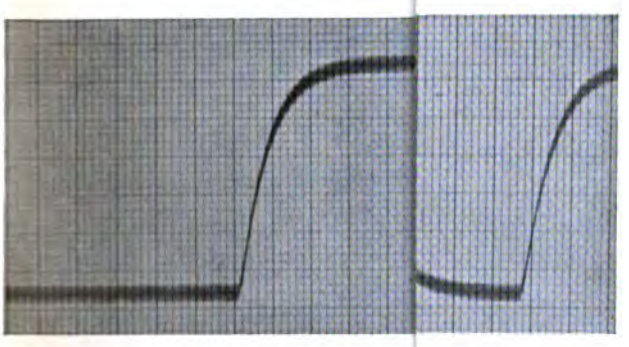
Ord. 1 „ = 10^{-10} Amp



2.

Absc. 1 mM. = 0,1 Sec.

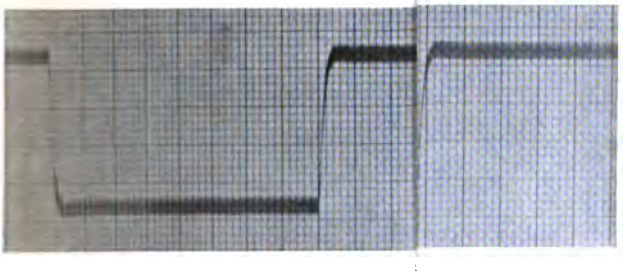
Ord. 1 „ = 2×10^{-8} Amp.



3.

Absc. 1 mM. = 0,01 Sec.

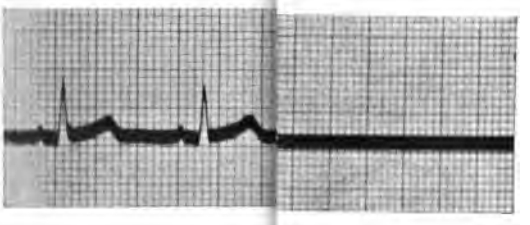
Ord. 1 „ = 10^{-9} Amp.



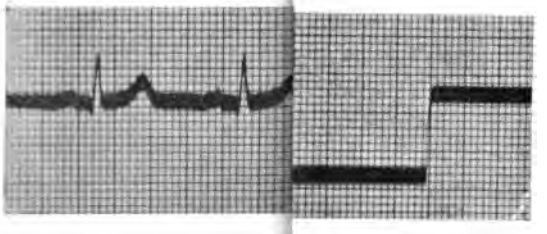
4.

Absc. 1 mM. = 0,004 Sec.

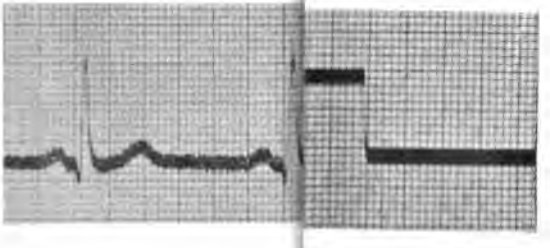
Ord. 1 „ = 2×10^{-8} Amp.



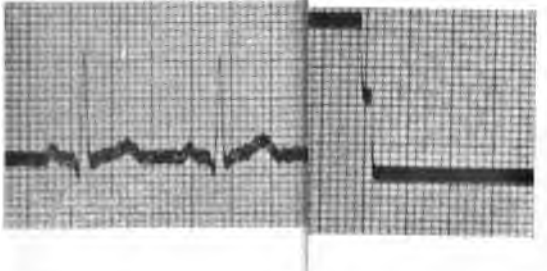
6.
Ad.



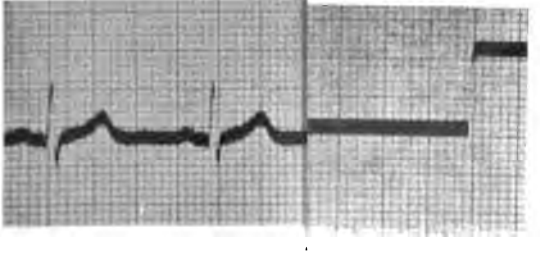
7.
Vr.



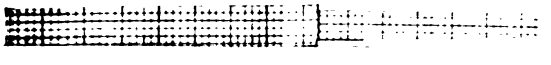
8.
v. d. W



9.
Kr.



10.
Be.



lichaam zelf, en de vraag rijst, of zij hun oorsprong aan de werking van het hart of wel van andere organen danken. Wij mogen verwachten, dat een opzettelijk daartoe ingesteld onderzoek op deze vraag een beslist antwoord zal kunnen brengen.

Sterrenkunde. — De heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan: „*Onderzoek omtrent de fouten der Maanstafels van* HANSEN—NEWCOMB in de jaren 1895—1902.

1. Inleiding.

1. De aanleiding tot het ondernemen van het onderzoek, dat in de volgende bladzijden zal medegedeeld worden, was de wensch den Heer C. SANDERS, door wien in de jaren 1901 en 1902 op de Westkust van Afrika eene lengtebepaling door middel van de maan uitgevoerd was, in de gelegenheid te stellen aan zijne berekeningen zoo nauwkeurig mogelijke maansplaatsen ten grondslag te leggen.

Vooral ook wegens de systematische fouten waarmede alle waarnemingen der maansranden aangedaan zijn, is het wenschelijk voor zulk een doel niet slechts enkele waarnemingen te gebruiken, welke in de nabijheid liggen van de dagen waarvoor men maansplaatsen noodig heeft, doch een uitgebreider onderzoek omtrent de fouten der maanstafels uit te voeren. Daarvoor bestond in mijn geval buitendien nog een tweede reden. Toen ik mijn onderzoek aanving had ik nl. van de waarnemingen te Greenwich welke daarvan den grondslag moesten vormen slechts die tot het jaar 1899 tot mijne beschikking, zoodat eene directe bepaling der gezochte fouten zelfs geheel uitgesloten was.

Ik ving dus een onderzoek aan omtrent de waarnemingen van de jaren 1895 tot 1899, doch ten slotte heb ik dit ook over de 3 laatste jaren kunnen uitstrekken. De Heer CHRISTIE had nl. de groote welwillendheid mij een volledig afschrift te zenden van de uitkomsten van alle in de jaren 1900—1902 te Greenwich uitgevoerde maanswaarnemingen en dank zij zijner vriendelijkheid heb ik nu aan mijne uitkomsten grooter betrouwbaarheid kunnen geven dan anders mogelijk ware geweest. Intusschen deelde de Heer CHRISTIE mij tevens mede dat juist te Greenwich een dergelijk onderzoek en voor een soortgelijk doel uitgevoerd was[1]) en dit deed mij in het eerst twijfelen of ik nu niet het mijne zou staken. Terwijl echter mijne bewerking van het tijdvak 1895—1899 toen reeds vrij ver gevorderd was, deed de overweging dat het misschien juist in dit

[1]) Zie ook: Report of the Astronomer Royal.... read 1903 June 6, p. 9.

geval eenig nut kon hebben, wanneer twee van elkander onafhankelijke onderzoekingen elkander bevestigden, mij ten slotte besluiten ook mijnerzijds voort te gaan.

2. Het is genoegzaam bekend dat de beweging der maan ons nog verschillende onopgeloste vraagstukken aanbiedt.

Juist kortelings — terwijl mijn onderzoek reeds aangevangen was — heeft NEWCOMB in eene mededeeling aan de Engelsche R. Astronomical Society [1]) op deze onvolkomenheden der theorie welke hoofdzakelijk door zijne onderzoekingen aan het licht waren getreden nogmaals den nadruk gelegd.

Even moge aan den gang dezer onderzoekingen worden herinnerd.

In 1876 toonde NEWCOMB [2]), als uitkomst uit de vergelijking der maanswaarnemingen van 1862 tot 1874 met de tafels, het bestaan aan van eene aanzienlijke langzaam verloopende fout in de middelbare lengte volgens HANSEN. Te gelijker tijd werd, nevens een aantal andere verbeteringen, eene empirische correctie aan de ware lengte afgeleid van den vorm $a \sin (g + N)$, waarin g de middelbare anomalie en N eene grootheid voorstelt die per jaar met ongeveer 20° toeneeemt. Eerstgenoemde fout werd daarop nader onderzocht in de in 1878 uitgegeven „*Researches*" [3]) waarin op grond van uitgebreide onderzoekingen een empirische vorm voor haar werd opgesteld, die vrij goed bleek te voldoen aan alle voor de vergelijking beschikbare waarnemingen.

In hetzelfde jaar gaf hij zijne „*Corrections to* HANSEN's *tables of the moon*" uit, waarin tafeltjes werden gegeven om zoowel voor de langzaam verloopende lengtefout als voor eene bij een kleinen term door HANSEN begane teekenvergissing verbeteringen in de maansephemeriden aan te brengen. Het aanbrengen van andere verbeteringen oordeelde hij voorloopig niet geraden. De verbeteringen volgens de „*Corrections*" zijn sedert dien tijd in alle maansephemeriden opgenomen.

Voor den empirisch gevonden term van lange periode ontbreekt nog elke theoretische verklaring. Wat de term welke van $g + N$ afhangt betreft, hebben onderzoekingen van NEISON en HILL de mogelijkheid doen zien dat zij door eene „Evectie door Jupiter" zou kunnen verklaard worden.

II. Onderzoek der fouten in Lengte.

3. Bij mijn onderzoek volgde ik de methode welke door NEWCOMB

[1]) Monthl. Not R. Astr. Soc. Vol. 63, pag. 316.

[2]) S. NEWCOMB, Investigation of corrections to HANSEN's tables of the moon with tables for their application. Washington 1876.

[3]) S. NEWCOMB, Researches on the motion of the moon. Washington 1878.

in zijne „*Investigation*" is toegepast. Ik gebruikte nl. als grondslag der berekening niet de afwijkingen in lengte en breedte doch die in A. R. en declinatie. Zoodoende worden de berekeningen wel eenigszins bewerkelijker, doch men heeft het groote voordeel dat de waarnemingsfouten (gedeeltelijk systematische) in beide coördinaten niet met elkander vermengd worden.

Bij het onderzoek der fouten in lengte ging ik dus uit van de afwijkingen $\Delta\, \alpha$, die ik hier om in overeenstemming met NEWCOMB te blijven in den zin: Rekening—Waarneming neem.

4. In de eerste plaats moesten de systematische fouten bij de doorgangswaarnemingen van beide randen onderzocht worden, doch zooals bekend is hangt dit onderzoek ten nauwste samen met dat naar de juiste waarde der parallaktische ongelijkheid, waaruit de moeilijkheid eener onafhankelijke bepaling van beide voortspruit, welke o. a. duidelijk in het licht treedt als men de uitkomsten der uitgebreide onderzoekingen van NEWCOMB nagaat, welke hij in zijne „*Astronomical constants*" p. 148—151 mededeelt.

Ik meende nu van eene zelfstandige bepaling van de parallaktische ongelijkheid te mogen afzien. In de eerste plaatst is toch de zonsparallaxe door de onderzoekingen der laatste jaren met vrij groote nauwkeurigheid bekend geworden en in de tweede plaats geven directe bepalingen van de parallaktische ongelijkheid die geheel of gedeeltelijk vrij zijn van het boven besproken nadeel, nl. die van BATTERMANN [1]) uit sterbedekkingen en die van FRANZ [2]) uit doorgangswaarnemingen van den krater MÖSTING *A*, uitkomsten die met de meest waarschijnlijke waarde der zonsparallaxe in voldoende overeenstemming zijn.

Terwijl men als die meest waarschijnlijke waarde $\pi = 8''.796$ mag aannemen, geven de onderzoekingen van BATTERMANN en FRANZ:

BATTERMANN	1884—85	$\pi = 8''.794$
„	1894—96	8. 775
FRANZ	1892	8. 770

Daarnevens leidde NEWCOMB uit de meridiaanwaarnemingen, door de systematische waarnemingsfouten zoo goed mogelijk te elimineeren, af:

NEWCOMB 1862—94 $\pi = 8.''802$.

---

[1]) H. BATTERMANN, Beobachtungs-Ergebnisse der Sternwarte zu Berlin No. 5. Berlin 1891.

H. BATTERMANN, Beobachtungs-Ergebnisse der Sternwarte zu Berlin No. 11. Berlin 1902.

[2]) Astron. Nachr. Bd. 136. p. 354.

Ik heb nu $\pi = 8''.796$ aangenomen, dus als correctie der door HANSEN ten slotte in de *Tables de la Lune* gebruikte waarde: $\delta\pi = -0''.120$ waaruit als correctie van den coëfficient van den hoofdterm der Parallaktische ongelijkheid in middelbare lengte volgt:

$$\delta P = -\ 14.10 \times \delta\pi = +1''.69$$

$$\text{en } P = -124''.01$$

De correctie der waarde door NEWCOMB aangenomen wordt:

$$\delta P = +0''.73.$$

5. Ik ging nu aldus te werk. De $\Delta\alpha$ van ieder jaar werden gerangschikt naar den waargenomen rand en naar volle dagen van den waren maansouderdom, zoodat voor ieder jaar een 25 tal groepen werden verkregen waaruit daarna middentallen werden gevormd.

Aan deze moesten dan correcties voor parallaktische ongelijkheid, benevens de kleine door NEWCOMB afgeleide theoretische correcties (*Investigation* p. 10) aangebracht worden, voor zoover die niet geacht mochten worden in de jaarmiddentallen te worden geëlimineerd. Voor die jaarmiddentallen mochten correcties in middelbare lengte met correcties in A. R. geïdentifieerd worden en mocht verder de ware maansouderdom gelijk geacht worden aan den middelbaren, het argument D. [1]).

Voor de jaren 1895—97 waren behalve meridiaanwaarnemingen ook uitkomsten met het altazimuth verkregen aanwezig. Daar het echter voor mijn doel weinig voordeel boodt ook waarnemingen der maan bij kleine elongaties te gebruiken, terwijl het bepalen der systematische waarnemingsfouten daarbij veel moeilijker is, heb ik mij ten slotte tot eerstgenoemde beperkt [2]).

Ik zal de zoo verkregen verbeterde middentallen hier niet weergeven, doch laat in de eerste plaats volgen de daaruit verder afgeleide gemiddelde uitkomsten voor ieder jaar voor ieder der beide randen. Deze werden verkregen door uit de uitkomsten voor iederen dag maansouderdom gemiddelden te vormen zonder op de gewichten te letten, intusschen om hierna te vermelden reden de waarden voor maansouderdom 4 en 26 geheel buiten rekening latende.

---

[1]) De werkelijk aangebrachte totale correcties waren de jaarmiddentallen van NEWCOMB's Table VII voor iedere waarde van D, na verbetering voor de nu aangenomen waarde van den hoofdterm der parallaktische ongelijkheid.

[2]) Ik had eerst ook laatstgenoemde gebruikt en uit waarnemingen op denzelfden dag aan beide instrumenten voor $\Delta\alpha_a - \Delta\alpha_m$ gevonden voor Rand I en II resp. $+0^s.126$ en $-0^s.122$.

Zoo werd gevonden :

	$\Delta\ \alpha$ I	$\Delta\ \alpha$ II	II — I	$\frac{\text{I} + \text{II}}{2}$
1895	— 0s062	— 0s072	— 0s010	— 0s067
1896	— 0.131	— 0.044	+ 0.087	— 0.088
1897	— 0.134	— 0.126	+ 0.008	— 0.130
1898	— 0.177	— 0.104	+ 0 073	— 0.140
1899	— 0.125	— 0.070	+ 0.055	— 0.098
1900	— 0.151	— 0.104	+ 0.047	— 0.128
1901	— 0.144	— 0.091	+ 0.053	— 0.118
1902	— 0.189	— 0.123	+ 0.066	— 0.156
Midden			+ 0s047	

In de tweede plaats geef ik de gemiddelde waarden van de afwijkingen der uitkomsten voor iederen dag maansouderdom van de gemiddelde uitkomst voor den rand. Om deze te verkrijgen werden eerst voor ieder jaar de afwijkingen gevormd van de middentallen zooals die in de tweede en derde kolom van bovenstaande tabel,

Rand I			Rand II		
Ouderd.	$\delta\ \Delta\ \alpha$	Gew.	Ouderd.	$\delta\ \Delta\ \alpha$	Gew.
4	— 0s121	12	14	— 0s027	14
5	— .069	32	15	— .065	33
6	— .022	36	16	+ .023	61
7	— .036	41	17	+ .030	49
8	+ .022	50	18	— .009	53
9	+ .007	46	19	+ .048	45
10	+ 002	43	20	+ .008	34
11	+ .011	50	21	+ .003	31
12	+ .011	54	22	+ .013	37
13	+ .029	49	23	+ .017	38
14	+ .007	49	24	— .015	31
15	.000	27	25	+ .008	19
			26	+ .126	8

opgenomen zijn. Daarna werden de overeenkomstige afwijkingen der 8 jaren volgens hunne gewichten saamgevoegd.

Deze beide tabellen bevatten, (aannemende dat de termen in de maanslengte afhankelijk van D nu geheel juist zijn) de noodige gegevens ter beoordeeling van de bij de waarnemingen begane systematische fouten. Wanneer men het eerst de tweede tabel beschouwt, dan ziet men dat groote afwijkingen bestaan bij ouderdom 4 en 26, welke beide in teeken overeenstemmen met die welke moeten volgen uit een kleiner schatten van den middellijn bij helderen achtergrond des hemels. Zondert men deze beide uit, dan vertoonen de waarnemingen van Rand II in het geheel geen regelmatig beloop, doch schijnt dit nog wel eenigermate bemerkbaar te zijn bij Rand I. Intusschen heb ik daarop, juist wegens het alleen voorkomen bij dezen rand, niet verder gelet, maar alleen de weinig talrijke waarnemingen bij ouderdom 4 en 26 geheel uitgesloten en voor alle anderen de persoonlijke fout voor iederen rand standvastig aangenomen. Misschien ware het intusschen beter geweest ten minste voor ouderdom 5 eene bijzondere verbetering aan te brengen.

De wijze van vorming der grootheden in de eerste tabel is dus nu geheel verklaard. Die in de kolom II—I geven ons de verschillen tusschen de persoonlijke fouten voor beide randen. Deze vertoonen in de eerste 3 jaren aanzienlijke schommelingen, doch zijn in de laatste 5 in goede onderlinge overeenstemming. Intusschen heb ik, doordien ik eerst alleen de jaren 1895—1899 bewerkte, na deze eene afscheiding gemaakt en als herleiding der $\Delta\, \alpha$ op het midden van beide randen aangebracht voor 1895—1899 $\pm$ 0·02 en voor 1900—1903 $\pm$ 0·03.

Voor een nauwkeuriger onderzoek der persoonlijke fouten zoude het noodig zijn de uitkomsten der verschillende waarnemers afzonderlijk te onderzoeken.

6. Ik moest nu voor de afzonderlijke waarnemingen de verschillende aan de middelbare lengte aan te brengen verbeteringen opmaken, en wel eensdeels die welke voortspruiten uit de verbeterde waarde der parallaktische ongelijkheid en uit de door NEWCOMB afgeleide kleine theoretische correcties aan jaarlijksche ongelijkheid, variatie en evectie, anderdeels de langzaam verloopende verbeteringen. Daarna moesten uit de correcties aan middelbare lengte die aan A. R. worden afgeleid.

De lengte-correcties van de eerste soort (vergelijk NEWCOMB *Invest.* p. 10 en 37 en BATTERMANN N°. 5 p. 21) waren, de notaties van HANSEN volgende:

$$n\,\delta z = +\,1.''69 \sin D + 0.''16 \sin (D - g) - 0.''24 \sin (D + g')$$
$$+\,0.''09 \sin g' - 0.''33 \sin 2\,D - 0.''21 \sin (2\,D - g).$$

Voor het aanbrengen dezer correcties stelde ik 2 hulptafels op gedeeltelijk ingericht als NEWCOMB's Table VII en VIII.

Voor de langzaam verloopende verbeteringen aan de middelbare lengte moesten eerst zoo nauwkeurig mogelijke waarden afgeleid worden.

Hoezeer ook de empirische correctie, welke NEWCOMB afleidde als uitkomst uit de in zijne „*Researches*" medegedeelde onderzoekingen, de verschillen met de waarnemingen tot een veel kleiner bedrag heeft teruggebracht, duidelijke afwijkingen blijven toch nog over. Reeds TISSERAND toonde dit aan in zijn bij uitstek helder overzicht „Sur l'état actuel de la théorie de la lune" in het 3e deel zijner Mécanique Céleste. Hij deed daar tevens zien dat, wanneer men voor de periode van den empirischen term eene waarde aanneemt die eenigszins aanmerkelijk van die van NEWCOMB (273 jaar) afwijkt, de overeenstemming niet beter doch merkbaar slechter wordt.

In de hoop eenige aanwijzing te zullen vinden omtrent de empirische wet die door de overblijvende afwijkingen gevolgd wordt, stelde ik de gemiddelde lengte- (of A. R.-) fouten samen volgens de waarnemingen te Greenwich voor alle jaren van 1847 tot 1902. Die tot 1882 ontleende ik aan de samenstellingen van STONE in de *Monthl. Not.* na aanbrenging der verbeteringen volgens NEWCOMB's „*Corrections*," terwijl ik de latere overnam uit de Annual Reports van de Astronomical Society. Overal werden de kleine herleidingen aangebracht voor de verschillen tusschen de gebruikte tijdster-catalogi en alles werd herleid op de laatstelijk gebruikte 2nd 10 Year Catalogue. De vergelijking voor de jaren 1862—1874 met NEWCOMB's uitkomsten, bij welke ook de waarnemingen te Washington hebben medegestemd en die voor de jaren 1880—1892 met de uitkomsten te Oxford verkregen deed zien dat deze jaarmiddentallen waarschijnlijk vrij nauwkeurig zullen zijn. Voor 1895—1902 wijken de middentallen van beide randen zooals die zijn opgenomen in de 1e tabel van paragraaf 5 tusschen 0."00 en 0."36 af van de te Greenwich opgemaakte jaarmiddentallen.

Ik deel echter deze jaarmiddentallen hier niet mede, daar het mij niet gelukte daaruit iets met eenige zekerheid af te leiden. Wel zou het aannemen van een term van ongeveer 50 jarige periode met maxima omstreeks 1862 en 1887 en een coëfficient van omstreeks 3" de overeenstemming weder verbeteren, maar ook dan zou zij nog niet volkomen zijn.

Ten slotte heb ik dus om de voor mijn doel noodige waarden voor de lengte-correctie te bekomen eenvoudig, zoo goed dit ging, de jaarmiddentallen van 1886 tot 1902 door eene kromme voorgesteld. Ik ontleen daaraan de navolgende waarden.

1895.0	$\delta\lambda = +$ 0."53
1896.0	1.06
1897.0	1.44
1898.0	1.72
1899.0	1.93
1900.0	2.09
1901.0	2.21
1902.0	2.28
1903.0	2.30

Natuurlijk zijn de laatste waarden vrij onzeker.

Nadat op deze wijze de totale aan de middelbare lengte aan te brengen correcties gevormd waren, zijn zij tot correcties der A. R. herleid, waarbij ik gebruik kon maken van de grootheden F en ($v.$ a) welke NEWCOMB in zijn Table IX en XI heeft opgenomen. De zeer kleine herleiding van lengte in de baan tot eclipticaal-lengte mocht verwaarloosd worden. (Verg. ook *Investigation* p. 12 en 14).

7. De aldus verbeterde $\Delta\ a$ werden nu gebruikt om daaruit de verbeteringen der ware lengte af te leiden, welke van den sinus en cosinus der middelbare anomalie afhangen. NEWCOMB heeft op pag. 16 der *Investigation* aangetoond dat voor dit onderzoek afwijkingen der A. R. in plaats van die der ware lengte mogen gebruikt worden en hoewel de fout in de lengte der knoop, welke hierop invloed heeft, sedert 1868 grooter geworden is, gaat zijne gevolgtrekking ook nu nog door.

De $\Delta\ a$ werden voor ieder jaar in 18 groepen gesplitst correspondeerende met bepaalde grenzen der middelbare anomalie, zoodanig dat zij de waarden van g omvatten tusschen 0° en 20°, tusschen 20° en 40° enz. Daarna werden voor iedere groep de middentallen of sommen gevormd en deze werden gerekend te behooren bij $g = 10°$, $g = 30°$ enz., juist zooals door NEWCOMB gedaan was.

Wanneer wij nu (in overeenstemming met NEWCOMB) de verbeteringen die aan de ware lengten volgens HANSEN moeten toegevoegd worden door

$$\delta l = -h \sin g - k \cos g$$

voorstellen, dan verkrijgen wij voor ieder jaar 18 vergelijkingen van den vorm:

$$c + h \sin g + k \cos g = r$$

waarin c de nog overgebleven gedurende het jaar constante afwijking, en r het groepmiddental der $\Delta\ a$ voorstelt.

Voor ieder jaar werden deze vergelijkingen opgelost, met in acht nemen der gewichten van r, die evenredig met het aantal waarnemingen werden aangenomen en dikwijls sterk uiteen liepen. Zoo verkreeg ik de volgende waarden van h en k:

	h	k
1895.5	+ 0."29	+ 0."44
1896.5	+ 0. 66	+ 1. 16
1897.5	+ 0. 57	+ 1. 77
1898.5	+ 0. 51	+ 2. 10
1899.5	— 0. 93	+ 2. 83
1900.5	— 1. 66	+ 1. 12
1901.5	— 1. 46	+ 0. 52
1902.5	— 1. 18	+ 0. 01

Men ziet onmiddellijk dat deze uitkomsten niet alleen door fouten in excentriciteit en perigaeum kunnen verklaard worden, doch dat het resultaat van NEWCOMB dat h en k een duidelijken periodieken term bevatten ook voor deze jaren bevestigd wordt.

Tevens blijkt echter dat de voor dezen term door NEWCOMB opgestelde formule de waarnemingen niet meer voorstelt, zooals trouwens bij de sterke extrapolatie die hier noodig is niet te verwonderen valt.

8. Om nu deze formule door opvolgende benaderingen te verbeteren ben ik aldus te werk gegaan.

Het valt vooreerst, als men de nu verkregen h's en k's vergelijkt met die in de tabel in *Investigation* p. 28, in het oog dat de periode van het argument N, waarvan h en k afhangen door de formules $h = h_c - a \sin N$ en $k = k_c + a \cos N$, grooter dan $16^2/_3$ jaar moet zijn en niet veel van 18 jaar zal kunnen verschillen. Dit correspondeert met eene jaarlijksche verandering van 20° en het biedt voor de verdere rekening gemak aan in eerste benadering deze waarde aan te nemen.

Als eerste bewerking, waarbij het er mij voornamelijk om te doen was zoo juist mogelijke waarden te vinden voor de termen h_c en k_c, heb ik, met behulp van de beide reeksen van NEWCOMB en van de nu berekende jaren, waarden van h en k afgeleid voor ieder jaar der aangenomen 18-jarige periode.

Voor $1862.0 \pm n \times 18$ het argument 0 noemende, leidde ik waarden af voor de argumenten 0.5, 1.5 enz. tot 17.5. Aan de waarden uit de 3 reeksen kende ik gewichten 1, 3 en 2 toe, terwijl voor het argument 14.5 geen uitkomst aanwezig was en ik die dus door ruwe interpolatie vormen moest.

Zoo werd gevonden:

Arg	h	k	Arg	h	k
0.5	+ 0.25	− 1.58	9.5	+ 1.71	− 0.74
1.5	− 0.77	+ 2.29	10.5	− 1.07	− 0.45
2.5	− 1.31	+ 1.15	11.5	+ 1.67	+ 0.69
3.5	− 1.29	− 0.12	12.5	+ 1.79	+ 0.77
4.5	− 0.69	− 0.66	13.5	+ 0.80	− 1.24
5.5	− 0.79	− 0.68	14.5	+ 0.80	− 0.84
6.5	− 0.20	− 1.57	15.5	+ 0.29	+ 0.44
7.5	+ 1.21	− 1.68	16.5	+ 0.66	+ 1.16
8.5	+ 1.29	− 1.46	17.5	+ 0.57	+ 1.77

Uit deze waarden werden dan de volgende formules afgeleid, die ik nog transformeer om de uitgangsepoche op 1868.5 te verleggen:

$$h = + 0''.45 - 1''.30 \sin [167^\circ.1 + 20^\circ\ t - 1868.5]$$
$$k = + 0''.26 + 1''.46 \cos [149^\circ.3 + 20^\circ\ t - 1868.5].$$

Neem ik nog aan dat amplitude en argument van beide periodieke termen aan elkander gelijk moeten zijn, dan worden de formules:

$$h = + 0''.45 - 1''.37 \sin [157^\circ.7 + 20^\circ\ t - 1868.5]$$
$$k = + 0''.26 + 1''.37 \cos [157^\circ.7 + 20^\circ\ t - 1868.5].$$

Mijne tweede bewerking had ten doel uit het geheel der waarnemingen 1895—1902 de meest betrouwbare waarde van N af te leiden, als jaarlijksche verandering nog voorloopig 20° aannemende. Ik moest daartoe eerst, uitgaande van de boven gevonden waarden voor h_c en k_c, de 18 groepmiddentallen van ieder jaar van hun invloed bevrijden, terwijl ik tevens daarvan aftrok de binnen ieder jaar constant aangenomen grootheden c. De overblijvende gedeelten moesten dus zijn van den vorm

$$- a \sin N \sin g + a \cos N \cos g = a \cos (g + N_0 + t \times 20^\circ)$$

en nu is het duidelijk dat ik de naar g gerangschikte uitkomsten voor de 8 jaren door verschuiving der argumenten onmiddellijk met elkander vereenigen kon. De uitkomst voor argument 10° in 1895 mocht vereenigd worden met die voor 350° in 1896, die voor 330° in 1897 enz. enz.

De gewichten in aanmerking nemende, werden de volgende

gemiddelde uitkomsten verkregen, waarbij de argumenten gelden voor 1898 d. i. voor 1898.5.

g	r'	g	r'	g	r'
10°	+ 1″61	130°	— 1″32	250°	+ 0″13
30	+ 1.68	150	— 1.29	270	+ 0.04
50	+ 0.65	170	— 1.31	290	+ 0.62
70	+ 0.23	190	— 1.05	310	+ 1.27
90	— 1.12	210	— 1.09	330	+ 1.66
110	— 1.17	230	— 0.77	350	+ 1.48

Deze waarden worden voorgesteld door de formule:

$$-0''.42 \sin g + 1''.51 \cos g = + 1''.57 \cos (g + 15^\circ.5).$$

Zoo is dus eene normaalwaarde van N voor 1898.5 verkregen en ik wenschte nu eveneens eene diergelijke normaalwaarde uit ieder der beide reeksen van NEWCOMB af te leiden. Ik heb dit eenvoudig gedaan, door in iedere reeks de N uit ieder jaar verkregen met de waarde $\Delta N = 20^\circ \times t$ op eene gemiddelde epoche te reduceeren, en dan met de gewichten zooals NEWCOMB die aangeeft onderling te vereenigen. Ik gebruikte evenwel niet de N van NEWCOMB, doch de een weinig afwijkende waarden die verkregen werden door $h_c = + 0.''45$ en $k_c = + 0.''26$ aan te nemen.

De drie aldus verkregen normaalwaarden waren

1852.6	N = 200°7	Gew. 1	$W. - R.$	— 9°0
1868.5	161.9	3		+ 4.6
1898.5	15.5 [1])	2		— 2.3

Naar deze normaalwaarden heb ik dan de formule voor N verbeterd en ten slotte gevonden:

$$N = 157^\circ.3 + 19^\circ.35\,(t - 1868.5)$$

of uitgaande van de gemiddelde epoche:

$$N = 302^\circ.4 + 19^\circ.35\,(t - 1876.0).$$

Met deze formule werden de bovenstaande afwijkingen Waarn. —Rek. gevonden.

Had ik aan de drie reeksen gelijke gewichten toegekend, zoo ware voor de jaarlijksche beweging 19.°45 gevonden, terwijl bij uitsluiten der 1e reeks zou gevonden zijn 19°.12, beide weinig afwijkende van bovenstaande meest waarschijnlijke waarde.

Had ik, toen NEWCOMB's waarde voor de jaarlijksche verandering van N te groot bleek te zijn, eerst gemeend dat de juiste waarde zou kunnen overeenkomen met de jaarlijksche verandering van het argument der Evectie door Jupiter nl. 20°.65, het schijnt nu wel dat ook

[1]) Gebruikte ik de N van NEWCOMB, dan werd verkregen resp. 200.°5 en 161.°7, terwijl de derde reeks, wanneer ik ook daarvoor de N der enkele jaren berekende en die dan naar hunne gewichten vereenigde, 16.°9 opleverde.

deze laatste niet aan de waarnemingen voldoet. Om dit te kunnen beoordeelen, laat ik hieronder eene vergelijking volgen van de waarden van N, zooals die voor de afzonderlijke jaren afgeleid zijn, in de eerste plaats met de door mij afgeleide formule, in de tweede plaats met die welke men verkrijgt, als men daarin, met behoud der waarde voor 1876.0, voor de jaarlijksche verandering 20".65 stelt. Ik noem de eerste verschillen $N_W - N_R$, de tweede $N_W - N_{RJ}$.

Epoche	*Gew.*	$N_W - N_R$	$N_W - N_{RJ}$
1847.8	1	— 56"	— 19"
48.9	3	+ 11	+ 46
50.1	3	+ 2	+ 36
51.2	3	— 22	+ 10
52.4	4	— 30	+ 1
53.5	3	— 30	— 1
54.6	3	— 37	— 9
55.8	0.5	+ 7	+ 33
56.9	3	+ 27	+ 52
58.1	1	+ 101	+ 124
1862.5	3	— 18	0
63.5	5	— 25	— 9
64.5	5	— 19	— 4
65.5	4	+ 7	+ 21
66.5	2	— 19	— 7
67.5	4	— 24	— 13
68.5	4	+ 19	+ 29
69.5	5	+ 37	+ 45
70.5	5	+ 20	+ 27
71.5	3	+ 28	+ 34
72.5	4	+ 22	+ 27
73.5	4	+ 12	+ 15
74.5	4	+ 10	+ 12
1895.5	0.5	+ 82	+ 57
96.5	2	+ 8	— 19
97.5	4	— 3	— 31
98.5	4	— 20	— 49
99.5	6	— 9	— 40
1900.5	4	+ 12	— 20
01.5	4	+ 6	— 27
02.5	4	+ 4	— 30

De vele teeken-permanenties, die ook in de verschillen met de formule, die zoo goed mogelijk aan de waarnemingen is aangesloten, voorkomen, bewijzen dat deze niet geheel van toevalligen aard zijn. Toch geloof ik uit het bovenstaande te mogen besluiten dat eene jaarlijksche verandering der N van 19°.35 stellig beter dan eene van 20°.65 aan de werkelijkheid beantwoordt.

Nadat aldus de waarde van N zoo goed mogelijk vastgesteld was, bleef nog over verbeteringen voor den coëfficiënt a benevens voor h_c en k_c te zoeken.

Ik stelde hiertoe alle waargenomen waarden van h en k voor door de formules

$$h = + 0''.45 - 1''.50 \sin [302°.4 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$
$$k = + 0''.26 + 1''.50 \cos [302°.4 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$

en vormde dan de verschillen Waarn.—Rek., die ik intusschen ter bekorting hier niet mededeel. Die verschillen werden dan in 4 groepen gesplitst naar de 4 kwadranten van N, en voor ieder dier groepen werden middelwaarden gevormd die hieronder volgen:

	δh	δk
I	— 0''08	+ 0''41
II	+ 0.26	— 0.02
III	— 0.14	— 0.35
IV	— 0.62	— 0.13

Daaruit werd gevonden:

$$\delta h_c = - 0''14$$
$$\delta k_c = - 0''02$$

$$\delta a = - 0''36 \text{ naar de } h$$
$$= + 0.25 \quad " \quad " \; k$$
$$\text{gemiddeld } \delta a = - 0.05$$

De beide waarden voor a die men op deze wijze verkrijgt stemmen dus vrij slecht onderling overeen. De gemiddelde waarde $a = 1''.45$ verschilt echter weinig van die welke boven gevonden werd, door voor de jaarlijksche verandering der N 20° aan te nemen.

Ook de waarden van h_c en k_c blijven nog vrij onzeker. De δh en δk vertoonen in nog sterkere mate dan de δN teeken-permanenties, zonder dat ik kans zie reëele verbeteringen aan te brengen door h_c en k_c veranderlijk met den tijd te onderstellen.

Als uitkomsten van mijn onderzoek neem ik aan:

$$h = + 0''.31 - 1''.45 \sin [302°.4 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$
$$k = + 0''.24 + 1''.45 \cos [302°.4 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$

Daaruit volgen als verbeteringen der excentriciteit en van de lengte van het perigaeum :

$$\delta e = -0''.16$$
$$e\,\delta\pi = +0''.12$$
$$\delta\pi = +2''.2$$

terwijl eene eventueele verbetering van de beweging van het perigaeum geheel onzeker blijft.

De verbetering van de ware lengte der maan wordt :

$$\delta l = -0''.31 \sin g - 0''.24 \cos g + \\ + 1''.45 \sin [g + 212^\circ.4 + 19^\circ.35\,(t - 1876.0)].$$

Met deze formule laten zich nu nog de beide uitkomsten vergelijken, welke BATTERMANN uit zijne sterbedekkingen afleidde en die nagenoeg voor 1885.0 en 1896.0 gelden.

BATTERMANN vond voor de totale van g afhankelijke correcties (zie N° 5 p. 41, N° 11 p. 52)

$$1885.0 \quad \delta l = -1''.14 \sin g + 2''.67 \cos g$$
$$1896.0 \quad \text{"} = -0''.90 \sin g - 1''.35 \cos g$$

terwijl uit mijne formule zou volgen :

$$1885.0 \quad \delta l = +0''.99 \sin g + 0''.41 \cos g$$
$$1896.0 \quad \text{"} = -1''.05 \sin g - 1''.49 \cos g$$

Terwijl dus voor 1896,0 eene zeer goede overeenstemming bestaat, zijn de uitkomsten voor 1885.0 in het geheel niet te vereenigen. De meridiaanwaarnemingen omstreeks 1885 zijn nog niet onderzocht.

De jaarlijksche verandering van het argument van den laatsten term van δl stemt in absolute waarde nagenoeg volkomen overeen met die van de lengte der knoop en men zou voor dit argument kunnen schrijven : $g - \Omega + 216^\circ$. De overeenstemming zal echter wel als toevallig moeten beschouwd worden.

De uitdrukking voor de Evectie door Jupiter is volgens de nauwkeurigste berekening door HILL :

$$\delta l = +0''.90 \sin [g + 238^\circ + 20^\circ.65\,(t - 1876.0)].$$

Voor 1856 stemt het argument overeen met dat van den empirischen term, doch daarna wijkt het al meer en meer af.

9. Eindelijk stel ik hier nog de definitieve uitkomsten voor de gemiddelde correcties der lengte samen, zooals die uit de oplossing der vergelijkingen voor elk jaar zijn voortgevloeid.

Onder $\delta\lambda$ zijn opgenomen de correcties volgens die vergelijkingen,

dus nadat de verbeteringen volgens mijne kromme reeds aangebracht waren, onder $\delta\lambda_N$ de totale correcties aan de lengten volgens NEWCOMB

	$\delta\lambda$	$\delta\lambda_N$
1895.5	— 0″07	+ 0″73
96.5	— 0.05	+ 1.21
97.5	+ 0.36	+ 1.95
98.5	+ 0.22	+ 2.05
99.5	— 0.48	+ 1.53
1900.5	— 0.27	+ 1.88
01.5	— 0.46	+ 1.79
02.5	+ 0.16	+ 2.46

Het gemiddelde der $\delta\lambda$ bedraagt — 0″.07, wat men nog aan de uitkomsten volgens de kromme zou kunnen aanbrengen.

Men kan met de uitkomsten der meridiaanwaarnemingen, die met de geheel onbekende persoonlijke fouten der waarnemers aangedaan zijn, nog vergelijken de uitkomsten van BATTERMANN en die welke FRANZ uit de waarneming van krater MÖSTING *A* afleidde, en het blijkt dan dat de door hen voor 1885.0, 1896.0 en 1892.5 gevonden lengten na herleiding op het systeem der 2nd 10 Year Catalogue resp. + 0″.6, + 0″.1 en + 0″.5 grooter zijn dan die volgens de meridiaan-waarnemingen.

Nu is, wat de sterbedekkingen betreft, door H. G. v. D. S. BAKHUYZEN aangetoond[1]) dat de daaruit afgeleide maanslengten in het algemeen te klein zullen zijn, en het is dus waarschijnlijk dat de lengten volgens de waarnemingen te Greenwich gemiddeld nog eene positieve correctie behoeven.

III. *Onderzoek der fouten in Breedte.*

10. Het onderzoek der fouten in breedte deed ik op dat der fouten in declinatie berusten.

Vooreerst trachtte ik de standvastige waarnemingsfouten in declinatie te bepalen, waartoe ik de waarnemingen van 1895 tot '99 gebruikte. Ik vormde voor ieder der beide randen voor iedere maand des jaars de gemiddelde verschillen $\Delta\ \delta$ = Rek.—Waarn. waarna ik jaarmiddentallen vormde door het eenvoudige gemiddelde te nemen van de maandmiddentallen.

---

[1]) H. G. v. D. SANDE BAKHUYZEN, De betrekking tusschen de helderheid van een lichtpunt en de oogenblikken waarop zijn plotseling verschijnen of verdwijnen wordt waargenomen. Verslag Akad. Amst. Deel X pag. 634.

[illegible] ik de uitkomsten die in de volgende tabel zijn [illegible] De 2de en 3de kolom bevatten de middentallen voor Noord- [illegible] en Zuidrand, de 4de hun halve som, de 5de hun verschil d.i. [illegible] in de maansmiddellijn, terwijl de 6de die laatste fout bevat [illegible] uit gelijktijdige waarnemingen op beide randen afgeleid.

	Noord	*Zuid*	$\frac{N+Z}{2}$	$N-Z$	$(N-Z)_g$
1895	— 0″15	+ 0″55	+ 0″20	— 0″70	— 0″65
1896	— 0.15	— 0.49	— 0.32	+ 0.34	+ 0.19
1897	— 0.55	+ 0.29	— 0.13	— 0.84	— 1.57
1898	+ 0.05	— 0.03	+ 0.01	+ 0.08	+ 0.78
1899	+ 0.35	+ 0.08	+ 0.22	+ 0.27	+ 0.16
Midden	— 0″09	+ 0″08	0″00	— 0″17	— 0″22

Op de verschillen tusschen de enkele jaren heb ik, hoewel ze reëel schijnen te zijn, niet gelet en ik heb eenvoudig aan de $\Delta\,\delta$ volgens Noord- en Zuidrand correcties + 0″.1 en — 0″.1 aangebracht.

Bij de waarnemingen van 1900—1902 was mij de waargenomen rand niet bekend. Terwijl echter in de voorgaande jaren de standvastige fouten klein bleken te zijn en als gemiddelde fout voor beide randen 0″.0 gevonden was, meende ik die fouten nu te mogen verwaarloozen.

11. De $\Delta\,\delta$ moesten in de tweede plaats verbeterd worden voor de fouten in lengte.

Men heeft genoegzaam benaderd (Zie ook *Investigation* p. 31—32 [1])) als differentiaal-quotient der declinatie naar de middelbare lengte:

$$\frac{d\delta}{d\lambda} = a\,(1 + c - c\cos 2\lambda)\cos\lambda + b\cos(\lambda - \theta)$$
$$+ 2\,a\,e\cos(2\lambda - \pi) + 2\,b\,e\cos(2\lambda - \pi - \theta)$$

waarin

$$a = \sin\varepsilon \quad = 0.398$$
$$b = \cos\varepsilon\sin i \quad = 0.083$$
$$c = \tfrac{1}{2}\sin^2\varepsilon \quad = 0.040$$

Hiervan mogen voor ons doel nog de 3de en 4de term wegens hunne korte periode verwaarloosd worden. Ook de 2de term werd voorloopig buiten rekening gelaten, daar zijn invloed, voor zoover die van belang

[1]) In de formule aldaar boven aan pag. 32 moet voor de coëfficiënten 3 gelezen worden 2.

is bij het onderzoek naar de fouten in helling en lengte der knoop gemakkelijk later kan worden in rekening gebracht.

Er blijft dan alleen de 1e term over, die door NEWCOMB in tafel is gebracht en ik berekende de producten van dezen met de sommen van alle fouten in de middelbare lengte. De fouten in de ware lengte welke van g afhangen, waaruit in $d\delta$ alleen termen van zeer korte of van zeer lange periode voortvloeien, mochten als gemiddeld zonder invloed op de af te leiden resultaten verwaarloosd worden.

12. De aldus verbeterde $\Delta\,\delta$ werden daarna gerangschikt en in 18 groepen verdeeld naar de waarden van het argument der breedte u, op dezelfde wijze als voor de $\Delta\,\alpha$ gedaan was naar de waarden van g.

De verschillende jaren werden eerst gescheiden gehouden, doch ik geef hier alleen de gemiddelde uitkomsten uit de 8 jaren samen verkregen:

u	$\Delta\,\delta$	u	$\Delta\,\delta$
10°	+ 0″67	190°	— 0″93
30	+ 0.70	210	— 0.57
50	+ 1.11	230	— 0.42
70	+ 0.75	250	— 0.06
90	+ 0.81	270	0.00
110	— 0.11	290	+ 0.39
130	— 0.01	310	+ 0.58
150	— 0.54	330	+ 1.05
170	— 1.11	350	+ 0.81

Ieder dezer uitkomsten geeft eene voorwaarde-vergelijking:

$$\Delta\,\delta = -\,0.96\,\sin(\lambda - \Omega)\,\delta i + 0.96\,\cos(\lambda - \Omega)\,i\,\delta\Omega$$

waarin δi en $\delta\Omega$ de correcties aan helling en knooplengte voorstellen. Wegens misschien overgebleven constante declinatiefouten waren de werkelijk opgestelde vergelijkingen van den vorm:

$$\Delta\,\delta = a + b\,\sin(\lambda - \Omega) + c\,\cos(\lambda - \Omega).$$

Deze vergelijkingen werden opgesteld en opgelost, 1°. voor de uitkomsten der jaren 1895—1898, 2°. voor die van 1899—1902, 3°. voor die van alle 8 jaren samen.

Zoo werd verkregen:

	b	c	c gecorr.
1895—1898	— 0″25	+ 1″11	+ 1″23
1899—1902	+ 0.62	+ 0.63	+ 0.79
1895—1902	+ 0″18	+ 0″86	+ 1″00

De laatste kolom bevat de waarden van c verbeterd voor het product van den 2en term van $\frac{d\delta}{d\lambda}$ met de gemiddelde correctie der lengte.

De beide partieele uitkomsten stemmen vrij slecht overeen, vooral wat de b, dus de correctie der helling betreft, en, wanneer men de $\Delta\delta$ van de beide vierjaarsgroepen vergelijkt, dan blijken daartusschen systematische verschillen te bestaan. In verband met de uitkomsten van NEWCOMB schijnt er echter voorloopig geen genoegzame grond te zijn ook hier aan eene periodiciteit der coëfficienten te denken.

Uit de 8 jaren te zamen volgt:

$$\delta\iota = -0''.19$$
$$\iota\delta\Omega = +1''.04$$
$$\delta\Omega = +11''.5$$

13. Stellen wij eindelijk deze uitkomsten samen met die van NEWCOMB en ook met de door FRANZ afgeleide.

Als correcties der Helling is gevonden:

NEWCOMB	1868	$\delta i = -0''15$	Gew. 3
FRANZ	1892	$+0.37$	1
	1899	-0.19	3
Gemiddeld		$\delta i = -0'09$	

De correctie der Helling is dus klein.

Als correctie der Knooplengte is gevonden:

NEWCOMB	1868	$\delta\Omega = +4''5$	Gew. 3
FRANZ	1892	$+7.4$	1
	1899	$+11.5$	3
Gemiddefd	1885	$\delta\Omega = +7''9$.	

Daar verder NEWCOMB voor 1710 $\delta\Omega = -16''$ vond (*Researches* p. 273), verkrijgt men:

Correctie der 100 jarig beweging $= +14'$.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt namens den Heer A. GORTER eene mededeeling aan: „*De oorzaak van den slaap*".

De bekende theorieën omtrent het ontstaan van den slaap geven tot heden geen voldoende verklaring van de behoefte aan slaap en van den slapenden toestand. *Hersenanaemie* geeft dikwijls geheel andere verschijnselen dan behoefte aan slaap en is erkend als een symptoom van rust ook zonder slaap. De opheffing van de *continuïteit in de geleiding* van de groote hersenen naar het overige deel van het zenuwstelsel werd reeds door PURKINJE als de primaire oorzaak

van den slaap beschouwd en is later door LOUIS MAUTHNER in een opstel over de *Nona* besproken. De laatste sprak het vermoeden uit dat de opheffing van het contact tot stand kwam op de plaatsen waar bij de *Polio-encephalitis haemorrhagica*, de haarden werden gevonden [1]). In den laatsten tijd werd deze theorie krachtig gesteund door DUVAL, die in 1895 de stelling verdedigde dat de opheffing van het contact het gevolg is van het terugtrekken der eindboompjes der neuronen.

Het terugtrekken der eindboompjes is echter nog niet waargenomen en zou, als 't voorkomt, een gevolg van den slaap kunnen zijn, maar de onderzoekingen van APATHY en BETHE (1894), die beweren dat de fibrillen van het eene neuron in het andere overgaan, doen vermoeden dat op dit terrein de oorzaak van den slaap niet zal worden gevonden.

De *derde theorie* schrijft den slaap toe aan de werking van zoogenaamde vermoeienisstoffen, die door verschillende functiën in wakenden toestand zouden worden gevormd.

Injecties met melkzuur, de eenige bekende vermoeienisstof, gaven een negatief resultaat en de theorie is niet geheel in overeenstemming met de verschijnselen:

1. omdat in den slaap vooral die functiën zijn gestoord, welke van momenteele prikkels afhangen, de psychische, en de overige functiën o. m, de ademhaling, hartbeweging, urine-, zweetsecretie, spijsvertering, enz., die 't gevolg zijn van in wakenden toestand ontvangen prikkels (voeding e. a.) minder worden geïnfluenceerd en ook door rust zonder slaap in intensiteit afnemen.

2. dat de behoefte aan en de duur van den slaap niet evenredig zijn aan den verrichten psychischen en physischen arbeid.

3. dat de slaap in elk stadium door een sterken prikkel kan worden onderbroken waarna de functiën op volkomen normale wijze plaats hebben.

4. dat van de psychische functiën nog die mogelijk blijven, welke voor een deel door vroegere prikkels ontstaan (droomen).

5. dat de behoefte aan en ook de duur van den slaap van den zuigeling *af*neemt bij *toe*nemende functiën.

Het onbevredigende van de verschillende theorieën over den slaap brengt den physioloog LEONARD HILL tot de conclusie dat: „the causation of sleep must still be regarded as metaphysical" [2]),

De physiologische psychologie had intusschen geleerd, dat de wakende

[1]) Wien. Med. Wochenschrift 1890 no 23—27.

[2]) The Lancet 1890. I. p. 285.

toestand het gevolg is van de geleiding der prikkels uit de omgeving naar het centrale zenuwstelsel, bij den mensch naar de psychische centra, wat in overeenstemming is met de ervaring dat door duisternis, eentonig geluid en stilte het ontstaan van den slaap wordt bevorderd. Het beroemde experiment van STRÜMPELL [1]) die een bijna geheel anaesthetische vrouw door het sluiten van het nog ziende oog en het hoorende oor onmiddellijk in slaap bracht en van een anderen soortgelijken patient de uitdrukking hoorde:

„wenn ich nicht sehen kann, dann bin ich gar nicht", bracht de gedachten verder naar het ophouden der prikkels als oorzaak van den slaap.

De bekende wijze waarop de hypnotiseur zijne proefpersonen in slaap brengt en het feit dat dieren door wegneming van prikkels in een toestand kunnen worden gebracht, die met den slaap overeenkomt leidden tot dezelfde conclusie.

ZIEHEN schrijft: [2]) „Wahrscheinlich ist das Wesentliche bei dem Zustandekommen des Schlafs, der Abschluss äusseren Reize und die Ermüdung der Rindenzellen."

HERMANN [3]) „Die nähere Ursache welche die Grosshirnrinde ausser Thätigkeit setzt ist unbekannt. Die meisten Angaben über Veränderungen im Gehirn sind unbewiesene und zum Theil höchst unwahrscheinliche Vermutungen. Die oben angegeben Thatsachen zeigen dass Schlaf und Wachen im engsten Zusammenhang mit den Sinneseindrücken stehen und man konnte sagen dass zur Erhaltung der gewöhnlichen Thätigkeit der Rinde d. h. des wachen Zustandes beständige Sinneseindrücke nöthig sind, womit aber das Räthsel keineswegs gelöst ist."

STRÜMPELL eindigt zijn bekend opstel in het *Deutsches Archiv* [4]) met de woorden:

„Eine Reihe von Erscheinungen wie das mögliche Einschlafen trotz stärkeren äusseren Reize, die Periodicität u. a. bedürfen zu ihrer Erklärung noch andere Voraussetzungen."

De slaap door vergiften (slaapmiddelen) en die bij sommige hersenziekten kan door opheffing van de geleiding der prikkels naar en in de psychische centra worden verklaard en ook de bijna aanhoudende slaap van den zuigeling vindt in de nog onvoltooide hersenschors een soortgelijke verklaring.

---

1) Deutches Archiv. für Klin. Medicin. 1878 No. 22.

2) TH. ZIEHEN. Leitfaden der Physiologischen Psychologie pag. 218.

3) HERMANN, Lehrbuch der Physiologie, pag. 460.

4) D. Archiv f. klin. Medicin, No 22 pag. 350.

Een bijzonderen toestand van de hersenschors als oorzaak van den slaap te blijven aannemen wordt trouwens moeilijk nadat men honden bij welke de groote hersenen zijn weggenomen, een vrij regelmatige wisseling van den wakenden en den slapenden toestand ziet vertoonen.

De slaap is dus het gevolg van ziekte, van vergiften en van het ophouden of verminderen der prikkels uit de omgeving.

De *normale* slaap is geen gevolg van ziekte; ook niet, zoover we weten, van vergiften; hij kan dus het gevolg zijn van het ophouden of verminderen der prikkels uit de omgeving en als we in die omgeving rondzien dan vinden we daar de periodiek werkende oorzaak van den slaap in de geheele natuur in den

ondergang der zon

waarmee talrijke prikkels verdwijnen of ophouden. Het kenmerk van den slaap, de stoornis in de functiën, vindt in het afnemen der prikkels door het ondergaan der zon een bevredigende verklaring.

Vele functiën der levende stof zijn aan het zonlicht gebonden en nemen met het verdwijnen van dit licht in intensiteit af of houden op.

De assimilatie der plant, het zoeken van voedsel door het dier, het ontvangen van de prikkels waardoor de psychische functiën ontstaan, zijn van het zonlicht afhankelijk.

Nu de verschijnselen van den slaap als teekens van verminderde functiën zijn erkend, zal het zoeken naar de diersoort waar de slaap begint, vruchteloos blijven, omdat de meeste functiën van plant en dier in 't algemeen, aan een verandering, in aansluiting met de wisseling van dag en nacht, onderworpen zijn.

De nog werkzame prikkels in den slaap onderhouden gedeeltelijk de functiën, ook de psychische, wat we ondervinden in den droom.

De behoefte aan slaap van den mensch is een van de dieren geërfde eigenschap en schijnt slechts daarom niet zoo duidelijk als in 't planten- en dierenrijk van den ondergang der zon af te hangen, omdat de mensch den strijd om 't bestaan met kunstlicht voert.

Het komt mij voor dat de ondergang der zon voldoende de periodiciteit van den slaap verklaart en dat het inslapen ondanks nog aanwezige sterke prikkels op rekening komt van de erfelijkheid en ik meen dat hiermee het door HERMANN genoemde raadsel is opgelost.

Het eenvoudige of eigenlijk vanzelf sprekende van dit antwoord op de vraag waardoor de slaap ontstaat, dat aan het ei van Columbus herinnert, is slechts schijnbaar, omdat jarenlange arbeid der psychologen ons heeft geleerd de oorzaak *buiten* de functiën te zoeken nadat de physiologie *in* de functiën te vergeefs een verklaring had gezocht.

Het voorkomen van nachtdieren kan worden verklaard doordat de strijd om 't bestaan, gevaar bij daglicht, sommige diersoorten er toe bracht de nacht langer en den dag korter te maken, waardoor zich eigenschappen ontwikkelden die dien strijd bij nacht met meer voordeel deed voeren, terwijl aan de behoefte aan slaap bij dag werd voldaan.

Ook de winter- en zomerslaap kan worden opgevat als een toestand van verdooving, die geen slaap is, en waarschijnlijk is ontstaan alweer in den strijd om 't bestaan door ingraving in den grond na verdrijving door andere diersoorten naar te koude of te warme streken. Slechts de krachtigste individuën bleven in leven en langzamerhand kan de nakomelingschap het vermogen om tijdelijk, bijna geheel zonder functiën, in 't leven te blijven als een geërfde eigenschap hebben verkregen, die niet meer door koude of warmte wordt geïnfluenceerd.

Evenmin als de tegenwoordig levende mensch lang door kunstlicht uit den slaap kan worden gehouden, houdt men een winter- of zomerslaper lang uit den toestand van verdooving door warmte of koude als de tijd voor dien toestand daar is.

Of onder de grond- of diepzeedieren soorten voorkomen, die niet slapen is onbekend.

De slaap van een groot deel der menschen werd tot voor betrekkelijk korten tijd geheel door de zon bepaald. Men sliep 's zomers kort en 's winters lang en nog in den tegenwoordigen tijd vraagt de boer niet aan de wetenschap hoe lang hij moet slapen, daar de oorzaak van den slaap zijn slaaptijd bepaalt. De prikkels die hem wakende houden (van zijn land, vee en werktuigen) vervallen met het ondergaan der zon, hij slaapt *dus* in en ontwaakt door den prikkel van 't zonlicht direct of door intermediair van de dieren.

De tegenwoordige wijze van leven van de overgroote meerderheid der menschen doet de vraag opkomen of de behoefte aan slaap van den mensch, in den strijd om 't bestaan, ook gedeeltelijk of geheel kan worden overwonnen, daar we weten dat erfelijke eigenschappen kunnen verdwijnen, als zij in dien strijd niet meer nuttig zijn.

Gedeeltelijk is deze behoefte reeds door velen overwonnen; talrijke mannen zijn nachtdieren, slapen over dag slechts kort en anderen blijven gezond met een slaap van 3 à 4 uren in de 24.

Of de slaap in latere geslachten geheel kan verdwijnen is niet met zekerheid te zeggen, omdat wij zijn beteekenis niet kennen in den strijd om 't bestaan, in verband met een korteren en langeren levensduur en ook omdat wij niet weten of in ons organisme in aansluiting met en afhankelijk van de wisseling van dag en nacht, een of ander physiologisch proces werkzaam is.

De mensch is echter het eenige, op de oppervlakte levende, wezen dat zich met kunstlicht onafhankelijk kan maken van den ondergang der zon en dus voortdurend de meest intense prikkels op het zenuwstelsel kan laten inwerken, zoodat op het tegenwoordig standpunt der wetenschap de mogelijkheid niet kan worden ontkend, dat in de verre toekomst een van den mensch afstammend geslacht zal leven met een dan waarschijnlijk korteren levensduur der individuen, dat de behoefte aan slaap heeft overwonnen en zoo opent de kennis van de primaire oorzaak van den slaap in de natuur, een vèrgezicht op zijn verdwijnen bij den mensch, die echter om de bekende redenen zijn eerste levensweken nooit in wakenden toestand zal kunnen doorbrengen.

Leiden, Juni 1903.

Scheikunde. — De Heer C. A. Lobry de Bruyn biedt mede namens den Heer C. L. Jungius, eene mededeeling aan over: *„De toestand van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing"*.

1. Het is bekend dat de oude vraag naar de verhouding van een opgeloste stof tegenover het oplosmiddel in tweederlei zin is beantwoord. Terwijl eenerzijds, vooral in de laatste jaren, de meening is verdedigd dat het oplosmiddel alleen als 't ware als een verdunningsmiddel werkt dat de opgeloste moleculen gescheiden houdt zonder met deze in engere verbinding te treden, is anderzijds vastgehouden aan de opvatting dat de moleculen der opgeloste stof wel degelijk min of meer vast aan 't oplosmiddel zijn gehecht. Door de ontwikkeling der jonentheorie is, vooral voor oplossingen van zouten (of zouthydraten) in water, de eerste beschouwing meer op den voorgrond getreden. Anderszijds moet worden erkend dat voor het bestaan van zouthydraten als zoodanig in een waterige oplossing toch ook nimmer strenge bewijzen zijn bijgebracht, al ligt het voor de hand aan te nemen dat in oplossingen, waaruit hydraten kristalliseeren en die met hydraten in evenwicht zijn, deze laatste als zoodanig reeds tot een zeker bedrag aanwezig zijn.

2 Men mocht nu verwachten dat de studie van oplossingen van zouthydraten in een ander oplosmiddel als water misschien tot het ophelderen der gestelde vraag zou kunnen bijdragen. Met het oog daarop had een tiental jaren geleden een onzer [1]) zich reeds bezig

[1]) Lobry de Bruyn, Handelingen 4e Natuur- en Geneeskundig Congres, Groningen, 1893, p. 83.

gehouden met bepalingen van de kookpuntsverhooging door eenige hydraten van nikkelsulfaat in absoluten methylalcohol opgelost, veroorzaakt. De voorloopige conclusie toen getrokken had er toe gevoerd aan te nemen dat een zeker deel van 't water (ongeveer drie mol.) aan het $NiSO_4$ gebonden zou blijven.

Er was toen ter tijde bij het berekenen der resultaten van de proeven niet rekening gehouden met eenige factoren, waarvan het belang in 1892 onbekend was of minder werd gevoeld, met name het voorkomen van electrolytische dissociatie ook in alcoholische oplossing en den invloed van een opgeloste vluchtige stof op de kookpuntsverhooging. Om deze reden werden de proeven van vroeger op nieuw berekend en ten deele aangevuld.

3. Er werd nu, met het oog op het laatste punt, aangevangen met het bepalen der kookpuntsverandering welke kleine hoeveelheden water in absoluten methylalcohol teweeg brengt. Hierbij werd het volgende resultaat verkregen. (Barometer constant).

CH_3OH.	*H_2O.*	*kpt. verh.*	*ber. v. 1 pCt.*	
55.16 G.	0.5720 G.	0.291	0.281	Gemiddeld 0.281
54.89	0.6790	0.353	0.285	
54.62	0.7866	0.416	0.289	
54.35	0.8877	0.457	0.280	
54.08	1.0378	0.528	0.275	
53.81	1.2127	0.627	0.278	
53.54	1.3831	0.725	0.281	
53.27	1.5565	0.819	0.280	

Men ziet dat dus hier uit deze proeven de conclusie wordt bevestigd dat water aan methylalcohol toegevoegd van den aanvang af een kookpuntsverhooging veroorzaakt en hier dus niet, zooals bij aethylalcohol en water, een minimumkookpunt (voor ± 96 procentige alcohol) optreedt [1]).

4. Wat de vraag naar de mate der electrolytische dissociatie betreft zij opgemerkt dat, hoewel het niet gelukt is het bedrag daarvan te bepalen [2]), de proeven hebben geleerd dat deze zeer gering is. Haar bestaan komt trouwens ten voordeele der conclusie waartoe de proeven hebben gevoerd, dat n. m. een zeker deel van 't water aan het nikkelsulfaat gebonden blijft.

5. De proeven zijn vroeger en thans in de eerste plaats uitgevoerd

---

[1]) W. A. Noyes en Warfel. J. Amer. Ch. Soc. **23**. 463 (1901). Sydney Young en Emily Fortey, J. Ch. Soc. **81**. 717 (1902). De toevoeging van 20 mgr. water tot ± 50 gr. methylalcohol gaf reeds aanleiding tot eene merkbare kookpuntsverhooging.

[2]) Zie de volgende mededeeling.

met de hydraten $NiSO_4$, 6 aq. α en $NiSO_4$, 7 aq.; een enkele bepaling werd gedaan met het $NiSO_4$, 3 aq. 3 CH_3OH.

De wijze waarop de berekening werd uitgevoerd blijkt uit het volgende voorbeeld; hierbij stelt x het aantal mol. water voor dat van het hydraat is afgesplitst [1]).

59.9 gr. CH_3OH, 0.7723 gr. $NiSO_4$ 6 aq.

(mol. kpt. verh. v. meth. alc. 8.8. Mol. gew. $NiSO_4$ 6 aq. = 262)

waargenomen kookpuntsverh. $= 0^\circ.165$

kpt. verh. berekend als al het water gebonden was gebleven:

$$\frac{0.7723}{262} \times \frac{100}{59.9} \times 8.8 = 0^\circ.043$$

kpt. verh. door afgesplitst water $= 0^\circ.122$

Hiermee komt overeen een watergehalte van de oplossing van: $\frac{0,122}{0,281}$ %.

Per mol. opgelost hydraat is dus afgesplitst

$$x = \frac{0,122}{0,281} \times 0,599 \times \frac{262}{0,7723} \times \frac{1}{18} = 4.9 \text{ mol. } H_2O.$$

In volgende proeven werd gevonden:

Methylalc.	$NiSO_4$ 6 aq.	kptverh.	x.
58.5 gr.	0.608 gr.	$0^\circ.143$	5.4
60.5 »	0.694 »	0.146	4.9
60.5 »	0.551 »	0.125	5.3
	Gemiddeld uit vier proeven		5.1

Het $NiSO_4$, 7 aq. gaf de volgende resultaten:

Meth. alc.	$NiSO_4$, 7 aq.	kpt verh.	x.
60.7	0.432	$0^\circ.102$	6.25
60.7	0.463	0.109	6.2
60.3	0.449	0.110	6.45
60.6	0.481	0.105	5.65
61.7	0.341	0.080	6.3
61.7	0.560	0.120	5.7
		gemidd.	6.1

Uit beide proeven kan de conclusie getrokken worden dat de hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing het kristalwater op één molecule na verliezen. Een enkele proef uitgevoerd met $NiSO_4$ 3 H_2O 3 CH_4O gaf tot resultaat $x = \pm 2$ en bevestigde dus de bovenstaande conclusie.

---

[1]) Streng genomen zal door het oplossen van het zout in methylalcohol de kookpuntsverhooging door eenzelfde hoeveelheid water veroorzaakt, in geringe mate zich wijzigen. Deze invloed werd, evenals die der in geringe mate aanwezige electrolytische dissociatie (zie de volgende mededeeling) niet in rekening gebracht.

6. Indien nu in ongeveer een-procentige oplossingen van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcohol, niettegenstaande de groote verdunning, een mol. water aan het zout nog gebonden blijft, daar mag men, naar het ons voorkomt, het als zeker beschouwen dat in waterige oplossingen zulks ook het geval is. En zoo komt men, overgaande tot geconcentreerde en verzadigde oplossingen van hydraten, tot de opvatting dat het zoutmolecuul met de watermoleculen in een min of meer vaste binding treedt en dus hydraten (meerdere gelijktijdig) reeds als zoodanig voor een zeker bedrag aanwezig zijn in de oplossingen waaruit zij kristalliseeren. Blijkbaar heerscht in een dergelijk systeem een hoogst gecompliceerde evenwichtstoestand.

Voor eenige jaren heeft PICKERING door vriespuntsbepalingen van oplossingen van zwavelzuur (van verschillende concentratie) in ijsazijn, bewezen dat water voor een bepaald bedrag aan het zwavelzuur gebonden blijft.

Scheikunde. — De Heer C. A. LOBRY DE BRUYN biedt mede namens den Heer C. L. JUNGIUS eene mededeeling aan over: *„Het geleidingsvermogen van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcoholische oplossing"*.

De bepaling van het geleidingsvermogen van hydraten van nikkelsulfaat in methylalcohol opgelost was om tweederlei redenen van belang. Vooreerst om na te gaan of de toestand van de opgeloste stof na korter of langer tijdsverloop zich al of niet wijzigde; in de tweede plaats om, in verband met den inhoud der vorige mededeeling, zoo mogelijk vast te stellen, tot welk bedrag electrolytische dissociatie van het zout optreedt.

1. Wat het eerste punt betreft zij herinnerd aan het verschijnsel dat, na 't oplossen van de vitriolen (van Cu, Zn, Co, Mg, Ni) in absoluten methylalcohol, de gevormde oplossingen (sommige snel, andere langzaam) lagere hydraten of gemengde alcoholhydraten afzetten [1]); uit de oplossing van $Ni\,SO_4$ 7 aq. of $Ni\,SO_4$ 6 aq. α kristalliseert bijv. na eenigen tijd $Ni\,SO_4\,3\,H_6\,0.3\,CH_4O$ uit. Nu was de mogelijkheid niet uitgesloten dat, na het oplossen, het hydraat met eene zekere snelheid water verliest en met methylalcohol zich verbindt en er dus niet oogenblikkelijk een bepaalde stationaire toestand optreedt. Was zulks het geval dan mocht men verwachten dat die wijziging

[1]) LOBRY DE BRUYN, Recueil, **11**, 112 (1892) en Handelingen 4e Natuur- en Geneeskundig Congres, Groningen 1893, p. 83.

in den toestand der oplossing zich zou verraden o. a. door eene verandering in het geleidingsvermogen.

Bij de uitvoering der proeven werd nu het geleidingsvermogen eerst zoo spoedig mogelijk na het oplossen (na $\pm$ 7 min.) bepaald, vervolgens een deel der oplossing (welke ongeveer 5 $^0/_0$ van het zout bevatte) bij gewone temperatuur bewaard of gedurende 15 min. gekookt. In het laatste geval werd na het koken de oplossing gebracht op hetzelfde gewicht. In geen dezer gevallen werd eene verandering van het geleidingsvermogen waargenomen. Zulks gold ook voor de methylalcoholische oplossingen der vitriolen van koper en magnesium. De laatste vertoont de eigenaardigheid om bij verwarming op 60° troebel te worden en bij afkoeling weer helder; het bleek ook hier dat na verwarming op 60° ged. 7 min. en daaropvolgende bekoeling het geleidingsvermogen niet was gewijzigd.

Uit deze proeven kan dus de conclusie getrokken worden, dat hoogstwaarschijnlijk direct na het oplossen der vitriolen in methylalcohol een stationaire toestand is ingetreden en dat het uitkristalliseeren soms na langen tijd van lagere hydraten of van alcoholhydraten als een vertragingsverschijnsel moet beschouwd worden.

2. In de tweede plaats werd nu het geleidingsvermogen bepaald van $Ni\,SO_4$, 7 aq., $Ni\,SO_4$ 6 aq. α, $Ni\,SO_4$. 3 aq. 3 CH_4O en $Ni\,SO_4$ 1 aq. in absoluten methylalcohol opgelost en bij afnemende concentratie. Zooals opgemerkt werden deze bepalingen verricht met het doel de mate der electrolytische dissociatie van nikkelsulfaat in methylalcohol (met het oog op den inhoud der vorige mededeeling) te leeren kennen. Vroegere onderzoekingen, vooral die van CARRARA, hadden tot het resultaat gevoerd dat, althans bij zouten uit eenwaardige ionen samengesteld, de electrolytische dissociatie zeer belangrijk is, in vele gevallen ongeveer $^2/_3$ à $^3/_4$ van die in waterige oplossing.

Voor zouten met één tweewaardig jon is het geleidingsvermogen in methylalcohol belangrijk kleiner [1]); dat van zouten uit twee tweewaardige jonen samengesteld is, naar wij meenen, in methylalcoholische oplossing niet onderzocht.

De proeven zijn genomen bij 18° volgens de gewone methode KOHLRAUSCH-OSTWALD; de methylalcohol (sp. gew. 0,7937 bij 18°) werd, na toevoeging van wat zwavelzuur, nog weer gefractioneerd; de μ's zijn gecorrigeerd voor het nog geringe eigen geleidingsvermogen van den alcohol.

Met $Ni\,SO_4$, 6 aq. α is in ééne serie als verdunningsmiddel gebruikt de zuivere methylalcohol, in een tweede serie een alcohol van het-

[1]) COFFETTI, Gazz. Chim. 33, 56.

zelfde watergehalte als door het oplossen van het hydraat ontstaan was. De methylalcohol gebruikt voor de proef met $NiSO_4$, 1 aq. was nog weer opzettelijk van watervij kopersulfaat afgedistelleerd.

In de volgende tabel zijn de resultaten der metingen vereenigd:

	$NiSO_4$ 6 aq. Watervrij CH_3OH		$NiSO_4$ 6 aq. CH_3OH met 1.36 vol. % H_2O.		$NiSO_4$ 3 M. 3 aq. Watervrij CH_3OH		$NiSO_4$ 7 aq. Watervrij CH_3OH.		$NiSO_4$ 1 aq. Watervrij CH_3OH.	
V	μ	μ	μ	$\Delta\mu$	μ	$\Delta\mu$	μ	$\Delta\mu$	μ	$\Delta\mu$
8	3.22		3.21		—		3.22		--	
		— 0.66		— 0.58		—		— 0.66		—
16	2.56		2 63		2.54		2.56		—	
		— 0.63		— 0.55		— 0.60		— 0.65		—
32	1.93		2.08		1.94		1.91		2.11	
		— 0.32		— 0.30		— 0.32		— 0.38		— 0.32
64	1.61		1.78		1 62		1.53		1.79	
		— 0.13		— 0.06		— 0.13		— 0.15		— 0.09
128	1.48		1.72		1.49		1.38		1.70	
		+ 0.02		+ 0.15		+ 0.02		+ 0.05		+ 0.06
256	1.50		1.87		1.51		1.43		1.76	
		+ 0.21		+ 0.43		+ 0.17		+ 0.20		+ 0.25
512	1.71		2.30		1.68		1.63		2.01	
		+ 0.41		+ 0.75		+ 0.20		+ 0 64		+ 0.55
1024	2.12		3.05		1.88		2.27		2.56	
		+ 0.52		+ 1.13		+ 0.24		+ 0 42		+ 0.80
2048	2.64		4.18		2.12		2.69		3.36	
		+ 0.97		+ 2.44		—		—		—
4096	3.61		6.62		—		—		—	

Uit de gegeven getallen ziet men dat het doel, het vaststellen van de mate der electrolytische dissociatie, niet is bereikt, daar de eigenaardigheid zich voordoet dat het geleidingsvermogen eerst daalt en voor $v = 128$ een minimum voor μ optreedt; bij verdere verdunning stijgt de geleidbaarheid weer, echter kan een $\mu\infty$ niet bepaald worden. Wat de reden is van dit optreden van een minimum, dat bij alle hydraten zich vertoont bij dezelfde concentratie ($v = 128$) en dus bepaaldelijk een eigenschap van het nikkelsulfaat is, valt voorloopig niet aan te geven.

Men ziet overigens nog dat de geleidbaarheid van het nikkelsulfaat in methylalcohol (ook in dat met enkele procenten water) zeer gering is, zeer vele malen kleiner dan die van zouten met eenwaardige jonen, en minstens 20 maal minder dan in water. Van daar dat wij hebben gemeend de invloed der jonensplitsing op de resultaten die in de vorige mededeeling zijn vervat, buiten rekening te kunnen laten. Deze invloed zou overigens de conclusie in die mededeeling gegeven, versterken.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt eene mededeeling aan over de vraag: „*Voeren de jonen gedurende de electrolyse het oplosmiddel mede?*"

Het is algemeen bekend dat het gedrag der electrolyten in oplossing in meerdere opzichten nog niet is opgehelderd. Met name zij herinnerd aan het feit dat sterk gedissocieerde electrolyten de verdunningswet van OSTWALD niet volgen. Met het oog hierop heeft H. JAHN voor eenigen tijd eene theorie ontwikkeld, waarin hij deze „afwijking" op eene wisselwerking der jonen onderling terug voert, terwijl NERNST [1]) daarenboven eene werking tusschen de jonen en de niet gedissocieerde moleculen aanneemt.

A priori nu scheen de mogelijkheid niet buitengesloten dat de jonen op de moleculen van het oplosmiddel eene werking uitoefenen, die tot resultaat kan hebben dat zij bij de electrolyse het oplosmiddel medenemen. Indien zulks het geval bleek dan moest hiermee bij de studie van het verschijnsel der electrolyse rekening worden gehouden.

De vraag nu of de jonen gedurende de electrolyse een of meer moleculen van het oplosmiddel meevoeren kon uit den aard der zaak aan oplossingen in water alleen niet worden nagegaan. Echter wel bij oplossingen van een electrolyt in mengsels bijv. van water en methylalcohol. Indien toch een der jonen een der oplosmiddelen meevoerde, moest zich dit verschijnsel openbaren door een verschil in de verhouding tusschen de twee oplosmiddelen aan de kathode en anode, zoo wel bij vergelijking onderling als met de oorspronkelijke oplossing [2]).

Bij het onderzoek nu werd gebruik gemaakt van een apparaat ter bepaling der transportgetallen van jonen van gewone constructie (inhoud 150 cc.m.); een enkele proef werd uitgevoerd met een grooter model [inhoud 450 c.c.m.]. Als oplosmiddel werd methylalcohol + water gebezigd van drie verschillende concentraties.

Als electrolyt werd eerst cuprichloride gebezigd; toen deze stof voor het doel minder goed bruikbaar bleek (door vorming van cuprochloride) werd zilvernitraat genomen. Dit zout was voldoende

[1]) Z. ph. Ch. **36**. 458, **37**. 490, **38**. 125. Ibid. **38**. 487.

[2]) Toen met de uitvoering der proeven reeds was begonnen deelde Prof. ABEGG mij mede dat Prof. NERNST met hetzelfde doel vroeger reeds proeven had genomen waarbij hij water + manniet als oplosmiddel had gebezigd. Deze proeven, die alleen in de Göttinger Nachrichten [1900. 68. e. v.] waren beschreven hadden niet tot eene definitieve conclusie gevoerd; zulks werd mij door Prof. NERNST bevestigd. Ook J. TRAUBE (Chem. Zt. 1902, n°. 90) acht het mogelijk, dat elk jon met één mol. van 't oplosmiddel labiel verbonden is.

in de waterige methylalcohol oplosbaar en bleek ook gedurende de electrolyse op den alcohol niet in te werken. De electroden waren van zilver; de kathode was in het hoogst gelegen been van den toestel geplaatst, de anode, waaromheen de concentratie van het zilvernitraat toeneemt, in het andere. Door de in een waterbad geplaatste toestel werd de stroom (van 70 volt spanning) gedurende 3 à 4 uur geleid; door een milliampère-meter werd de stroomsterkte bepaald.

Door afzonderlijke proeven was vastgesteld dat door afdestilleeren de methylalcohol zeer nauwkeurig kon worden bepaald. De te analyseeren vloeistof (25 c.c.m. van de kathode en anode) werd met 25 c.c.m. water gemengd en van dit mengsel 25 c.c.m. in een gewogen maatkolfje met groote voorzorg overgedistelleerd. Verder werd door titratie het zilvergehalte vastgesteld en het aan de kathode afgescheiden zilver gewogen.

Uit de thans volgende bijzonderheden der proeven kan de conclusie worden getrokken dat (onder de omstandigheden waaronder werd gewerkt) van een medevoeren van het oplosmiddel door de jonen geen sprake is.

Vooraf werd nog vastgesteld dat bij het oplossen van $Ag\,NO_3$ in verdunden methylalcohol het volume der vloeistof zich bijna niet wijzigt:

Meth. alc. van 25 gew. pCt.

Gewicht maatkolf na afdist. uit oplosmiddel	36.838
" " " " " oploss. v. n. $AgNO_3$	36.872 36.879

I. Meth. alc. van 25 gew. pCt. Klein apparaat. Stroom gem. 0.36 amp. Tijd: $3^1/_2$ u. Zilver aan de kathode: 4.50 gr.

Conc. $Ag\,NO_3$ voor de proef: normaal.

Conc. $Ag\,NO_3$ na de proef	anode 1.30 n. kathode 0.54 n.	
Gew. maatkolf na afdistell.	opl. aan anode	36.876
	" " kathode.	36.875

II. Meth. alc. van 35 gew. pCt. Groot apparaat. Stroom gem. 0.32 amp, Tijd: 4 u. Zilver aan kathode: 4.1 gr.

Conc. $Ag\,NO_3$ voor de proef: normaal.

Conc. $Ag\,NO_3$ na de proef	anode 1.37 n. kathode 0.94 "	
Gew. maatkolf na afdistelleeren	oorspronk. opl.	36.498
	opl. aan anode	36.508
	" " kathode	36.503

III. Meth. alc. van 64 gew. pCt. Klein apparaat. Stroom gem. 0.15 amp. Tijd: $3^1/_2$ u. Zilver aan kathode: 1.80 gr.
Conc. $AgNO_3$ voor de proef: normaal.

Conc. $AgNO_3$ na de proef	anode: $AgNO_3$ uitgekrist.	
	kathode 0.73 n.	
Gew. maatkolf na afdistell.	oorspronk. opl.	35.100
	opl. aan anode	35.100
	" " kathode	35.094

Men berekent nu gemakkelijk dat, indien bijv. elk Ag- of NO_3-jon een mol. van 't oplosmiddel had medegenomen men per 4 gr. Ag aan de anode of kathode een toe- resp. afname aan water van 0,6 à 0,7 gr., aan methylalcohol van $\pm$ 1.2 gr. had moeten vinden. Zulks zou de analyse duidelijk hebben geleerd, ook al was door diffusie dat bedrag belangrijk verminderd.

Aan de heeren assistenten C. L. Jungius en S. Tymstra breng ik mijn dank voor de hulp bij de uitvoering der proeven verleend.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt mededeeling no. 5 aan: „Over intramoleculaire verschuivingen": C. L. Jungius, *De wederzijdsche omzetting der twee stereoisomere methyl-d-glucosiden*".

1. Toen in 1893 Emil Fischer [1]) de glucosiden der alcoholen ontdekte en voor deze stoffen een formule voorstelde die door hem van de glucose-formule van Tollens was afgeleid, n. m.

$$CH_2O—CH—CHOH—CHOH—CH—CHOH—CH_2OH,$$
$$\quad\quad |\_\_\_\_\_O\_\_\_\_\_|$$

vestigde hij er de aandacht op dat, wegens het optreden van een nieuw asymmetrisch koolstofatoom, er twee stereoisomere glucosiden bestaanbaar zouden moeten zijn. Deze twee isomeren zouden dan vergelijkbaar zijn met de toen ter tijde bekende twee pentacetaten.

Ongeveer een jaar later gelukte het aan Alberda van Ekenstein [2]) dit tweede isomeer, het β-methylglucoside, te verkrijgen. Het bleek hem dat, indien de reactie tuschen glucose en methylalcohol [met zoutzuurgas als katalysator] tot stilstand werd gebracht op het oogenblik dat al de glucose als zoodanig was verdwenen, de twee isomeren beide aanwezig waren, de α-vorm in de grootste hoeveelheid. Door gefractioneerde kristallisatie konden zij worden gescheiden. Verder stelde

[1]) Blz. 26. 2400.
[2]) Recueil 13. 183.

hij vast dat de β-vorm door methylalcoholisch zoutzuur in de α-vorm overgaat; indien men dan ook de reactie langen tijd doet doorgaan, kan men waarnemen dat onder toename der draaiing [de $[\alpha]_I$ van de α-isomeer is $+158°$, die van de β-isomeer—32°] het β-methylglucoside meer en meer vedwijnt.

De β-isomeer scheen dus de metastabiele, de α de stabiele vorm.

De waarnemingen van ALBERDA voeren tot de opvatting dat hier, evenals in zoovele analoge gevallen, de z.gn. metastabiele vorm het eerste product der reactie is, en de isomeer vervolgens daaruit ontstaat.

Het was nu van belang de omzetting van het eene isomeer in het ander nader te onderzoeken, met het oog zoowel op hare snelheid als op de factoren die invloed er op uitoefenen. Door een dergelijk onderzoek kon allicht de meening, door EMIL FISCHER uitgesproken [1]), dat n.m. het glucosedimethylacetaal CH_2 OH-(CHOH)$_4$ CH(OCH$_3$)^2 het tusschenproduct zijn zou bij het ontstaan van de twee glucosiden, worden getoetst. Dit acetaal is een stroperige stof, die bij de inwerking van methylalcoholisch zoutzuur op glucose als eerste product optreedt, niet reageert met phenylhydrazine of FEHLING's proefvocht en door warme, waterige zuren buitengewoon gemakkelijk weer in glucose wordt omgezet; zij werd echter niet zuiver verkregen en niet geanalyseerd. Daar dit als het dimethylacetaal beschouwde lichaam bij verwarmen met methylalcoholisch zoutzuur in de beide glucosiden overging, die omzetting echter niet volledig was en ook, uitgaande van een der twee glucosiden, de twee andere stoffen werden verkregen, nam FISCHER aan: „dass der Vorgang welches vom Acetal zum Glucosid führt, umkehrbar ist, dass ferner die Verwandlung der Glucoside in einander über das Acetal führt und dass mithin die drei Verbindungen als Factoren eines Gleichgewichtzustandes resultiren". Het α-methylglucosid is dan altijd in de grootste hoeveelheid aanwezig.

2. Mijn onderzoek nu heeft tot de volgende resultaten gevoerd.

Gaat men uit eenerzijds van zuiver α- anderzijds van zuiver β-methylglucoside [2]) dan komt in beide gevallen de HCl-houdende methylalcoholische oplossing tot éénzelfden evenwichtstoestand, met α en β naast elkaar. Na verwijdering van het HCl met $PbCO_3$ en verdampen van 't oplosmiddel, bleef een kristalmassa achter, die uitgetrokken werd met azijnether. Bij verdamping bleef daaruit

---

[1]) Ber. **28**. 1146.

[2]) Ik heb aan de welwillendheid van den Heer ALBERDA VAN EKENSTEIN een zekere hoeveelheid dezer twee stoffen te danken.

slechts een uiterst geringe hoeveelheid van een niet kristalliseerbaar product over [hoogstens 10 mgr. uit 2.5 gr. α-glucosid] dat wellicht het dimethylacetaal van FISCHER kan zijn, De concentratie daarvan is dus in elk geval uiterst klein in vergelijking met die der beide glucosiden.

3. Uit de draaiing der evenwichtsoplossing laat zich berekenen, dat daarin 77 % van 't glucoside in de α, 23 % in de β-vorm aanwezig is.

Vervolgens kan uit de verandering der draaiing met den tijd, de snelheid worden afgeleid, waarmee deze wederzijdsche omzetting verloopt. Het blijkt nu dat hier de formule voor eene niet volledige mono-moleculaire reactie van toepassing is:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'(a' + x) \text{ [1]}$$

[a en a' zijn de concentraties der beide glucosiden op 't oogenblik dat men 't verloop gaat meten, k is de hoeveelh. omgezet na den tijd t.].

Door integratie geeft deze formule

$$k + k' = \frac{1}{t} lg \frac{x_\infty}{x_\infty - x};$$

k_∞ is de totale hoeveelh. omgezet van $t = 0$ tot $t = \infty$.

$k + k'$ nu bleef gedurende de reactie, hetzij uitgegaan werd van β- of van α-glucoside bevredigend constant en voerde in beide gevallen tot hetzelfde getal. Bij een 1.34 norm. opl. van HCl in methylalcohol werd voor $k + k'$ bij 25° gevonden 0.0051; (de tijd in uren uitgedrukt); de omzetting gaat dus bij die HCl concentratie nog vrij langzaam; het evenwicht is practisch na ± 20 dagen bereikt.

4. Het resultaat der snelheidsbepalingen vindt nu zijn meest eenvoudige uitdrukking in de opvatting dat de reciproke omzetting der twee isomeren een intramoleculaire verschuiving voorstelt, aldus: $\alpha \leftrightarrows \beta$. Het intermediair optreden van het acetaal is onwaarschijnlijk; men zou dan de reactie hebben: $\alpha \rightleftarrows$ acetaal $\rightleftarrows \beta$, waarvoor de snelheden waarmee α resp. β verdwijnt en β resp. α ontstaat worden gemeten. Zij zou voldoen aan de formule voor de omkeerbare monomoleculaire omzettingen indien het acetaal zich met onmeetbaar groote snelheid in β resp. α omzette.

Door afzonderlijke proeve werd getracht deze vraag nog nader op te helderen. Stel dat het mechanisme der omzetting inderdaad is:

$$\alpha\text{-glucoside} \rightleftarrows \text{acetaal} \rightleftarrows \beta\text{-glucoside}$$

---

[1]) Deze formule is het eerst door KISTIAKOWSKY toegepast bij de estrificatie.

dan had men hier twee evenwichtsreacties waarvoor vier snelheidsconstanten bestaan.

k_1 voor α-gluc. $\rightarrow$ acetaal, k'_1 voor acetaal $\rightarrow$ α-gluc.
k_2 " β " $\rightarrow$ " k'_2 " " $\rightarrow \beta$ "

Daar nu, zooals reeds medegedeeld is, was gebleken dat bij het evenwicht het acetaal nagenoeg niet voorhanden is, ligt dus voor de twee evenwichtsreacties de grens zeer dicht bij de twee glucosiden; hieruit volgt dat de verhoudingen $\frac{k'_1}{k_1}$ en $\frac{k_2'}{k_2}$ zeer groot moeten zijn. Zulks is alleen mogelijk indien òf k_1 en k_2 zeer klein zijn, d. w. z. de omzetting uitgaande van de beide glucosiden zou uiterst langzaam moeten verloopen òf k'_1 en k'_2 moeten zeer groot zijn; d. w. z. het acetaal moet buitengewoon snel in de beide glucosiden zich omzetten. Uit de reeds medegedeelde resultaten der snelheidsbepalingen volgt dat de eerste mogelijkheid niet bestaat; om nu de tweede veronderderstelling te toetsen werd volgens FISCHER's voorschrift het niet kristalliseerende lichaam, door hem onder voorbehoud als het mogelijke dimethylacetaal van glucose opgevat, bereid. De stroop door uittrekken met azijnaether verkregen, was links draaiend [zij reduceerde echter FEHLING's proefvocht nog een weinig]; zij werd in 2 $\times$ norm. methylalcoholisch zoutzuur opgelost ($\pm$ 2,5 gr. op 25 c.c.m.) en de verandering der draaiing bij gewone temperatuur nagegaan. Deze nu bleek geenszins bijzonder snel te verloopen.

Draaiing:	$t = 0$	$-1°.0$	$t = 19$	uur	$+17°.5$
	$= 12$ min.	$+0°.7$	26.5	"	19°.9
	$= 2$ uur	$+5°.5$	43	"	22°.9
			67	"	26°.0

Alles te zamen genomen moet het als zeer onwaarschijnlijk worden beschouwd dat de stroperige stof [misschien het acetaal] als tusschenproduct optreedt bij de omzetting β-$\rightleftarrows$ α-glucoside. De sporen van een stroop die werden gevonden hebben dan aan eene bijreactie, welke het herkennen van het hoofdproces niet verhindert, hun ontstaan te danken.

De conclusie moet dus veeleer zijn dat de glucosiden zich direct in elkander omzetten.

5. De vraag, welke het hier geldt, zou met volkomen zekerheid zijn opgelost indien de reciproke omzetting van α in β in een ander oplosmiddel dan methylalcohol werd waargenomen. Nu zijn deze glucosiden behalve in water, alleen in aethylalcohol een weinig oplosbaar. Daar waterig zoutzuur splitsing in de suiker en methylalcohol veroorzaakt werd het gedrag van aethylalcoholisch zoutzuur bestudeerd. Ook in

dit oplosmiddel bleek de omzetttig te verloopen volgens de formule voor omkeerbare monomoleculaire reactie's geldende, terwijl dezelfde grens bereikt werd als bij 't gebruik van methylalcohol als oplosmiddel [1]).

6. De concentratie aan zoutzuur welke noodig is om de wederzijdsche omzetting der isomeeren met meetbare snelheid te doen verloopen is vrij groot; veel grooter dan bij de meeste katalytische reacties het geval is. De mogelijkheid blijft dus niet uitgesloten dat het HCl op een of andere onbekende wijze aan de reactie deelneemt. Die opvatting wordt gesteund door den sterk vertragenden invloed van water op de wederzijdsche omzetting.

Bij een HCl-conc. van 1.07 norm. moet $k + k'$ ongeveer 0.0040 zijn. Bij aanwezigheid van 1 mol. H_2O op 1 mol. HCl. [d. i. van ± 2 vol. % water] in de oplossing, bleek $k + k'$ te zijn gedaald tot 0.0012. Werd op 1 HCl 5 H_2O toegevoegd, [d. i. ± 10 vol. %], dan verliep de omzetting slechts uiterst langzaam, $k + k' = 0.0001$; ook werd in dit geval reeds een weinig glucose gevormd.

Eindelijk wijzen de constanten, die volgens de formule $\frac{1}{t} l \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$ voor verschillende HCl-concentraties berekend zijn, op een sterkere toename van $k + k'$ met de HCl. conc. dan volgens eenvoudige evenredigheid:

Normaliteit HCl	$k + k'$	$\frac{k + k'}{\text{norm. HCl}}$
1.34 (in CH_3OH)	0.0051	0.0038
2.06 (»)	0.0091	0.0044
2.28 (in C_2H_5OH)	0.0130	0.0057
4.71 (»)	0.0384	0.0082

7. Met het doel om te zien of ook zonder HCl eene omzetting mogelijk was, werd het β-gluc. geruimen tijd in gesmolten toestand gehouden. Na bekoeling bleek de α_D echter geheel onveranderd.

Evenmin kan $ZnCl_2$ in metylalcoholische oplossing de omzetting veroorzaken.

8. Ten slotte zij nog vermeld, dat een oplossing van methylmannoside (van welk glucoside tot nu slechts één vorm bekend is) in

[1]) Het produkt dat bij 't opwerken werd verkregen was stroperig en kristalliseerde zeer langzaam. Blijkbaar is toch ook wat aethylacetaal of aethylglucoside ontstaan.

HCl-houdenden methylalcohol, langzaam haar draaiing vermindert zonder dat mannose ontstaat. Het ligt voor de hand aan te nemen, dat dit zijn oorzaak heeft in gedeeltelijke omzetting in een β-isomeer, dat wellicht ook geïsoleerd zal kunnen worden.

Deze onderzoekingen worden voortgezet.

Organ. chem. Labor. d. Univ. *Amsterdam*, Juni 1903.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt eene mededeeling aan van den Heer S. TIJMSTRA Bz.: *„De electrolytische geleidbaarheid van oplossingen van natrium in mengsels van aethyl- of methylalcohol + water.*

In zijne studie over de substitutiesnelheid van eene nitrogroep in *o*- en *p*-dinitrobenzol door een oxyalkyl [1]) komt STEGER tot het resultaat, dat de reactieconstanten voor het *o*-dinitrobenzol en de twee alcoholaten $NaOC_2H_5$ en $NaOCH_3$ niet veranderen door verdunning, noch door toevoeging van een Na-zout. Daarentegen worden deze constanten bij de reactie der aethervorming grooter bij verdunning, zooals HECHT, CONRAD en BRÜCKNER bewezen, en kleiner door toevoeging van een Na-zout, zooals STEGER aantoonde.

LOBRY DE BRUYN wees er reeds toen op, dat het noodzakelijk zou zijn, de geleidbaarheid van $NaOC_2H_5$ in alcoholische oplossing te onderzoeken.

Bij een voortgezet onderzoek over den invloed van het water op de substitutie van de NO_2-groep in *o*-dinitrobenzol door een oxyalkyl [2]) en op de aethervorming [3]) bleek o. a.: 1°. dat de snelheidscoëfficiënten dezer reacties constanten bleven, wanneer men water toevoegde tot een bedrag van 50 gewichtsprocenten; 2°. dat de toevoeging van water de reactiesnelheid van $NaOC_2H_5$ deed verkleinen, daarentegen die van $NaOCH_3$ deed vergrooten (althans in den beginne, want later gaat de snelheid weer kleiner worden); 3°. dat in water-alcohol mengsels, waarin Na is opgelost, de natriumalcoholaten nog aanwezig zijn.

Deze laatste conclusie lijkt op 't eerste gezicht bevreemdend. Toch bestonden er reeds opgaven, die met recht deden vermoeden dat in eene waterig-alcoholische oplossing van natron ook $NaOC_2H_5$ aanwezig is. HENRIQUES [4]) toonde b.v. aan, dat bij de verzeeping van

[1]) Dissertatie, Amsterdam, 1898. Receuil **18**, 13. (1899).
[2]) LOBRY DE BRUYN en ALPH. STEGER, Receuil **18**, 41.
[3]) LOBRY DE BRUYN en ALPH. STEGER, Receuil **18**, 311.
[4]) Z. f. angew. Ch., 1898, 338, 697.

vetten door waterig-alcoholische natron niet de vetten door het Na OH worden ontleed (terwijl dan de alcohol slechts de rol van oplosmiddel zou spelen) maar dat zich primair de aethylesters der vetzuren vormen. Ook de bekende BAUMANN—SCHOTTEN'sche reactie voert tot een zelfde opvatting.

Een drietal jaren na het verschijnen der bovengenoemde verhandelingen onderzocht LULOFS [1]) de inwerking van natriumalcoholaat op chloor- (broom- of jood-) dinitrobenzol (1, 2, 4), en ging den invloed na der verdunning zoowel met absoluten als met waterigen alcohol. Hierbij bleek o. a., dat de reactieconstanten wel een invloed der concentratie ondervinden, wat bij STEGER's proeven niet het geval was; de vermindering der concentratie doet de constante stijgen; toevoeging van een zout met gelijknamig ion, b.v. Na Br, doet de constante, zoowel in absoluten als in verdunden aethylalcohol, kleiner worden. Ook hier bleek weer het water een invloed uit te oefenen, zoodanig, dat bij aethylalcohol steeds daling der reactieconstanten optrad, terwijl bij methylalcohol eerst eene stijging en daarna eene daling zich voordeed. Waarom dit alles zoo geschiedde, was niet te verklaren.

Uit bovenstaande feiten bleek duidelijk, (en er werd in de genoemde publicaties ook herhaaldelijk op gewezen), dat het noodzakelijk was, de geleidbaarheid van natriumaethyl- en methylalcoholaat in alcohol-watermengsels te bestudeeren. Om deze reden besloot ik deze studie ter hand te nemen.

Een kort overzicht der resultaten is in de volgende tabellen en de daarbij behoorende graphische voorstellingen neergelegd. Eene uitvoerige beschrijving der proeven zal later elders volgen.

Ik gebruikte steeds als uitgangspunt oplossingen, welke nagenoeg $^1/_1$ normaal waren, bepaalde den weerstand daarvan en van de daarmee bereide verdunde oplossingen, berekende de μ's voor die verdunningen en bepaalde door interpoleeren de μ's voor de verdunningen van 1 molecuul op 1, 2, 4, 8, ... 512 Liter. De proeven werden alle gedaan bij eene temperatuur van 18°.

Graphisch zijn de getallen uit de hieronder volgende tabellen voorgesteld in Fig. I, II, III en IV, waar de μ's als ordinaten, de logarithmen der verdunningen als abscissen zijn genomen. Door het nemen der logarithmen kan de teekening worden ingekrompen. De aangegeven percentages der alcoholen zijn gewichtsprocenten, door picnometrische bepalingen vastgesteld.

[Men lette er op, dat Fig. III niet in dezelfde maat is genomen

[1]) Dissertatie, Amsterdam, 1901. Recueil 20, 292. (1901).

als Fig. I; daar de lijnen bij methylalcohol elkaar snijden, zou de figuur te zeer verward worden, daarom is de maat der abscissen vier maal zoo groot gekozen.]

Natrium in Aethylalcohol + Water.

Alcoholgehalte in gewichtsprocenten.	99.44 pCt.	96.54 pCt.	88.85 pCt.	86.50 pCt.	78.83 pCt.	70.40 pCt.	48.18 pCt.	25.14 pCt.
$\mu_{v=1}$	—	5.32	6.866	7.737	11.59	16.40	35.15	70.05
$\mu_{v=2}$	7.602	8.916	11.13	12.44	17.20	23.59	43.59	80.98
$\mu_{v=4}$	10.30	11.99	15.17	16.87	22.44	29.70	49.72	89.08
$\mu_{v=8}$	12.95	14.99	18.72	20.77	26.38	34.54	54.16	94.62
$\mu_{v=16}$	15.79	17.95	22.04	24.29	30.10	38.67	58.07	99.80
$\mu_{v=32}$	18.92	21.21	25.27	27.66	33.48	42.19	61.34	103.4
$\mu_{v=64}$	22.18	24.53	28.59	30.86	36.60	45.22	63.68	107.2
$\mu_{v=128}$	25.41	27.78	31.53	33.73	39.23	47.68	64.89	109.2
$\mu_{v=256}$	28.51	30.82	34.31	36.51	41.52	49.67	65.40	111.2
$\mu_{v=512}$	31.30	33.62	37.04	38.97	43.00	50.81	64.54	112.0

Natrium in Methylalcohol + Water.

Alcoholgehalte	100 pCt.	93.09 pCt.	87.72 pCt.	81.40 pCt.	74.70 pCt.	69.99 pCt.	59.97 pCt.
$\mu_{v=1}$	21.49	22.77	23.89	25.72	27.85	30.21	33.48
$\mu_{v=2}$	31.18	32.66	33.59	35.02	36.92	38.80	42.75
$\mu_{v=4}$	40.38	40.97	41.21	41.97	43.43	45.26	49.01
$\mu_{v=8}$	48.13	47.90	47.03	47.24	48.36	49.93	53.60
$\mu_{v=16}$	54.78	53.63	52.07	51.41	52.37	54.04	57.33
$\mu_{v=32}$	60.77	58.65	56.15	55.03	55.73	57.30	60.47
$\mu_{v=64}$	65.97	63.08	59.64	58.13	58.68	59.79	62.87
$\mu_{v=128}$	70.42	66.98	62.62	60.28	61.00	62.07	64.99
$\mu_{v=256}$	74.50	70.09	64.73	62.12	62.60	63.57	66.40
$\mu_{v=512}$	77.92	72.44	66.49	62.99	63.72	64.55	67.01

Uit deze cijfers volgt het belangrijk resultaat, dat de methylalcohol zich anders gedraagt dan de aethylalcohol. Uit de graphische voorstelling, Fig. IV, (aangevende de veranderingen der μ's, n.l. der $\mu_{v=1}$, $\mu_{v=2}$ enz. met het watergehalte) ziet men dit direct. Bij de gasconcentratie ($v = 22$) treedt er namelijk bij methylalcohol een minimum op. Dit minimum is bij de hoogere concentraties nog niet aanwezig, bij de grootere verdunningen wordt het steeds duidelijker.

25.

Dit gebied van het minimum nu ligt juist bij die verdunningen ($v = 22$ en hooger), waarbij in de boven aangehaalde proeven van LOBRY DE BRUYN en STEGER en van LULOFS is gewerkt, en tevens is het watergehalte van den alcohol hetzelfde als dat, waarbij de genoemde chemici het maximum van reactiesnelheid vonden, n.l. tusschen 80- en 60-procentigen alcohol. Er bestaat dus parallellisme tusschen de twee verschijnselen; voor methylalcohol + water + natrium correspondeert een maximum der reactiesnelheid met een minimum der geleidbaarheid.

Deze proeven worden voortgezet tot zuiver H_2O en ook uitgebreid tot mengsels van aethyl- en methylalcohol.

Amsterdam, Org. chem. Lab. d. Univ., Juni 1903.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over de mogelijke vormen der smeltlijn bij binaire mengsels van isomorphe stoffen."*

I. Reeds meer dan eens is er op gewezen, dat het bestaan van zoogenaamde *„eutektische punten"* bij *smeltlijnen* moeilijk is overeen te brengen met de aanname van *volkomen isomorphie* der beide vaste komponenten en van hunne mengsels. Het afbreken der vaste mengingsreeks als in fig. 1 (zie de plaat) zou alleen kunnen voorkomen bij *isodimorphe* stoffen; in het geval van isomorphe stoffen zou noodzakelijk de mengingsreeks ononderbroken moeten wezen als in fig. 2.

Nu onlangs STORTENBEKER [1]) zich wederom in gelijken geest uitliet, was dit voor mij een aanleiding deze kwestie aan een uitvoeriger onderzoek te onderwerpen. In het volgende hoop ik aan te toonen, dat het afbreken der mengingreeks ook bij *volkomen isomorphe* stoffen zeer goed kan voorkomen. Men heeft daarbij slechts in het oog te houden dat — speciaal in de *vaste* phase — *labiele toestanden* kunnen optreden, en dat het in alle voorkomende gevallen mogelijk is de smeltlijn *door het eutektische punt heen continu* door te trekken. Daarbij zijn dan slechts de stabiele toestanden, meestal boven het eutektische punt gelegen, voor verwezenlijking vatbaar, zoodat de mengingreeks alleen *praktisch* onderbroken is.

Het denkbeeld van het doortrekken der smeltlijn is reeds vroeger door Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM geopperd, alleen de wijze waarop men

[1]) Ueber Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen, Zeitschrift für Ph. Ch. **48**, 629 (1903).

zich dit moet denken, is in de figuur van een oudere verhandeling van STORTENBEKER [1]) onjuist aangegeven.

De volgende beschouwingen vormen een verkort overzicht van een uitvoeriger verhandeling, welke elders [2]) zal worden gepubliceerd.

II. Zooals ik reeds in een voorgaande verhandeling [3]) aantoonde, kan men voor de *moleculaire* thermodynamische potentialen der beide komponenten van een *vloeibaar* mengsel — onder aanname der VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking — de volgende uitdrukkingen opschrijven:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= e_1 - c_1 T - (k_1 + R) T \log T + \frac{a_1 x^2}{(1+rx)^2} + RT \log (1-x) \\ \mu_2 &= e_2 - c_2 T - (k_2 + R) T \log T + \frac{a_2 (1-x)^2}{(1+rx)^2} + RT \log x \end{aligned}\right\},$$

waarin de verschillende grootheden de bekende, in het geciteerde stuk aangegeven beteekenis bezitten.

Nu zal in het vervolg, ter vereenvoudiging der berekeningen, steeds worden aangenomen $r\left(=\frac{-b_1+b_2}{b_1}\right)=0$, zoodat ook $a_1 = \frac{A}{b_1^2}$ en $a_2 = \frac{A}{b_2^2}$, waarin $A = a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2$, identiek worden. Deze aanname komt dus hierop neer, dat de moleculair-volumina der beide komponenten als zeer weinig verschillend worden ondersteld, iets wat — daar de termen $\frac{a_1 x^2}{(1+rx)^2}$ en $\frac{a_2(1-x)^2}{(1+rx)^2}$ toch slechts *bij benadering* de onderlinge beinvloeding der beide komponenten in het mengsel aangeven — wel gerechtvaardigd is.

In de tweede plaats zal door mij worden aangenomen, dat de bovenstaande uitdrukkingen ook gelden voor den *vasten* toestand, wat in het door ons behandelde geval, nl. bij *mengkristallen* of *vaste oplossingen* [4]), welke in zoovele opzichten de grootste analogie met vloeibare oplossingen aanbieden, wel als eerste benadering mag gelden.

Onderstellen wij ook bij de vaste phase r als zeer weinig van 0

---

[1]) Ueber die Löslichkeit von hydratierten Mischkrystallen, Z. f. Ph. Ch. **17**, 645 (1895).

[2]) In de *Archives Teyler*.

[3]) Deze Verslagen, 11 Febr. 1903, bl. 579.

[4]) Mengkristallen zullen hier steeds als *vaste oplossingen* worden beschouwd, hoewel in den laatsten tijd daartegen somtijds bezwaren zijn gerezen, voornamelijk van kristallographischen aard. Zie o.a. STORTENBEKER, l.c., bl. 633.

verschillend, en duiden wij daar alle grootheden met accenten aan, zoo kunnen wij dus schrijven:

Voor de *vloeibare* phase:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1 = e_1 - c_1 T - (k_1 + R) T \log T + \alpha x^2 + RT \log (1-x) \\ \mu_2 = e_2 - c_2 T - (k_2 + R) T \log T + \alpha (1-x)^2 + RT \log x \\ \text{Voor de } \textit{vaste} \text{ phase:} \\ \mu'_1 = e'_1 - c'_1 T - (k_1 + R) T \log T + \alpha' x'^2 + RT \log (1-x') \\ \mu'_2 = e'_2 - c'_2 T - (k_2 + R) T \log T + \alpha' (1-x')^2 + RT \log x' \end{array}\right\} \quad . \; . \; (1)$$

Nu zijn de beide komponenten in de beide phasen in evenwicht wanneer

$$\mu_1 = \mu'_1 \quad ; \quad \mu_2 = \mu'_2,$$

zoodat wij verkrijgen (de termen met $T \log T$ vallen weg):

$$\left.\begin{array}{l} e_1 - c_1 T + \alpha x^2 + RT \log (1-x) = e'_1 - c'_1 T + \alpha' x'^2 + RT \log (1-x') \\ e_2 - c_2 T + \alpha (1-x)^2 + RT \log x = e'_2 - c'_2 T + \alpha' (1-x')^2 + RT \log x' \end{array}\right\},$$

of met

$$e_1 - e'_1 = q_1 \quad , \quad e_2 - e'_2 = q_2 \quad , \quad c_1 - c'_1 = \gamma_1 \quad , \quad c_2 - c'_2 = \gamma_2 :$$

$$\left.\begin{array}{l} RT \log \dfrac{1-x'}{1-x} = q_1 - \gamma_1 T + (\alpha x^2 - \alpha' x'^2) \\ RT \log \dfrac{x'}{x} = q_2 - \gamma_2 T + [\alpha (1-x)^2 - \alpha' (1-x')^2] \end{array}\right\}.$$

Bedenkt men nu, dat voor $x=0$, $x'=0$ de grootheid $T=T_1$ moet worden, en voor $x=1$, $x'=1$ evenzoo $T=T_2$ (de smelttemperaturen der zuivere komponenten), zoo blijkt dat

$$\gamma_1 = \frac{q_1}{T_1} \quad , \quad \gamma_2 = \frac{q_2}{T_2}$$

zal zijn, en dat dus kan geschreven worden:

$$\left.\begin{array}{l} T \left(\dfrac{q_1}{T_1} + R \log \dfrac{1-x'}{1-x} \right) = q_1 + (\alpha x^2 - \alpha' x'^2) \\ T \left(\dfrac{q_2}{T_2} + R \log \dfrac{x'}{x} \right) = q_2 + [\alpha (1-x)^2 - \alpha' (1-x')^2] \end{array}\right\},$$

of met

$$\alpha = q_1 \beta \quad , \quad \alpha' = q_1 \beta' :$$

$$T = T_1 \frac{1 + (\beta x^2 - \beta' x'^2)}{1 + \dfrac{RT}{q_1} \log \dfrac{1-x'}{1-x}} = T_2 \frac{1 + \dfrac{q_1}{q_2} [\beta (1-x)^2 - \beta' (1-x')^2]}{1 + \dfrac{RT_2}{q_2} \log \dfrac{x'}{x}} \quad . \; . \; . \; (2)$$

Dit zijn dan de beide fundamenteele vergelijkingen, waaruit voor elke waarde van x de bijbehoorende waarden van x' en T kunnen

berekend worden, en welke een — althans theoretisch — *volkomen continu* verloop der smeltlijn zullen geven.

Het is gemakkelijk in te zien, dat wanneer geen mengkristallen voorkomen, x' doorloopend 0 wordt, en men alleen overhoudt de eenvoudige vergelijking

$$T = T_1 \frac{1+\beta x^2}{1-\frac{RT_1}{q_1} log\,(1-x)},$$

dezelfde, die ik in een voorgaande mededeeling heb afgeleid. Maar zelfs in dit uiterste geval zullen wij in deze studie blijven onderstellen, dat de mengingsverhouding, waarin de eene komponent in de vaste phase voorkomt, wel uiterst gering (praktisch $= 0$), maar in het algemeen toch nooit geheel 0 kan zijn. Zoodoende blijft de *continuiteit* in onze beschouwingen bewaard, en kunnen wij aan de grootheden β en β' alle mogelijke waarden geven — wat β' betreft, van 0 af tot ∞ toe.

Het zij hier reeds dadelijk opgemerkt, dat de grootheid, die het geheele verschijnsel beheerscht, de grootheid β' in de *vaste* phase is. Zoolang deze grootheid een hooge waarde heeft, zal de vaste phase steeds uiterst weinig van een der beide komponenten bevatten, en eerst wanneer deze grootheid in waarde met de overeenkomstige grootheid β in de vloeibare phase vergelijkbaar wordt, zal het geval van fig. 2 kunnen optreden. Het is daarom van groot belang de juiste beteekenis dezer grootheden β en β', of liever der grootheden $\alpha = q_1 \beta$ en $\alpha' = q_1 \beta'$ te kennen.

Uit de bovenstaande afleidingen blijkt nl., dat αx^2 niet anders voorstelt dan de geabsorbeerde *mengingswarmte* per Gr. mol., wanneer een oneindig kleine hoeveelheid van den eenen komponent zich met de oplossing, waarin de mengingsverhouding van dezen komponent $= 1 - x$ is, vermengt. Evenzoo zal $\alpha (1 - x)^2$ de mengingswarmte van den anderen komponent in deze oplossing voorstellen. De grootheid α zelf is dus de mengingswarmte van den eersten komponent bij $x = 1$; wanneer deze zich dus met een oplossing vermengt, die geheel uit den tweeden komponent bestaat — of ook van den tweeden komponent bij $x = 0$; d. w. z. wanneer deze zich met een oplossing vermengt, die geheel uit den eersten komponent bestaat. Dat beide mengingswarmten gelijk zijn, ligt aan onze onderstelling $b_1 = b_2$, waardoor $\alpha_1 = \frac{A}{b_1^3}$ gelijk wordt aan $\alpha_2 = \frac{A}{b_2^3}$. In werkelijkheid zullen deze beide grootheden niet altijd gelijk zijn.

Dat inderdaad de grootheden αx^2 en $\alpha (1 - x)^2$ de bovengenoemde

beteekenis hebben, blijkt uit de tellers der vergelijking (2), welke resp. met q_1 en q_2 vermenigvuldigd, de *totale* smeltwarmten w_1 en w voorstellen, nl.

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= q_1\,(1 + \beta x^2 - \beta' x'^2) = q_1 + \alpha x^2 - \alpha' x'^2 \\ w_2 &= q_2 \left(1 + \frac{q_1}{q_2}\,[\beta\,(1-x)^2 - \beta'\,(1-x')^2]\right) = q_2 + \alpha\,(1-x)^2 - \alpha'\,(1-x')^2 \end{aligned}\right\} . \quad (3)$$

Die totale smeltwarmten zijn dus gelijk aan de *zuivere* smeltwarmten, *vermeerderd* met de mengingswarmte in de vloeibare phase, *verminderd* met die in de vaste phase:

Een groote α (of β) wil dus zeggen een groote mengingswarmte, en wanneer wij straks zullen zien, dat een hooge waarde van β' uiterst kleine waarden van x' of $1 - x'$ tengevolge heeft, zoo kan men dit ook aldus overzetten:

Is er veel energie noodig om een der vaste komponenten in de vaste oplossing te doen overgaan, zoo zal deze vaste oplossing (of mengkristallen) slechts zeer weinig van een der beide komponenten kunnen bevatten.

III. Wij gaan thans over tot de discussie der grondvergelijkingen (2).

Bepalen wij in de eerste plaats de grootheden $\frac{dT}{dx}$ en $\frac{dT}{dx'}$ door *totale* differentiatie der evenwichtsvoorwaarden $-\mu'_1 + \mu_1 = 0$ en $-\mu'_2 + \mu_2 = 0$ naar T. Na verschillende herleidingen komt er dan:

$$\frac{dT}{dx} = -\,T\,\frac{(x-x')\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}{(1-x')w_1 + x'w_2}\;; \qquad \frac{dT}{dx'} = -\,T\,\frac{(x-x')\,\frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2}}{(1-x)\,w_1 + xw_2}\;, \quad . \quad (4)$$

bekende uitdrukkingen, reeds meermalen afgeleid [1]), o. a. door prof. VAN DER WAALS voor het analoge evenwicht tusschen vloeibare en gasvormige phasen.

Uit (4) kan nu bepaald worden $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$, d. w. z. de *aanvangsrichting* der smeltlijn.

Daar $\frac{\partial\mu_1}{\partial x} = -\,\frac{RT}{1-x} + 2\,\alpha x$, zoo is

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = -\,\frac{1}{x}\,\frac{\partial\mu_1}{\partial x} = \frac{RT}{x(1-x)} - 2\alpha,$$

zoodat bij $x = 0$, $T = T_1$

[1]) Zie o. a. mijn Lehrbuch der math. Chemie, bl. 118 en 123—124. (Leipzig, J. A. BARTH, 1901).

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 = \frac{RT_2}{x_0}$$

wordt, wanneer wij voor $x = 0$ schrijven x_0. Verder is bij $x = 0$ ook $x' = 0$, zoodat de noemer van $\frac{dT}{dx}$ bijkaar $= (q_2)_0 = q_2$ wordt. Wij verkrijgen dus:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -T_2 \frac{(x_0 - x_0)\frac{RT_2}{x_0}}{q_2} = -\frac{RT_2^2}{q_2}\left(1 - \frac{x_0}{x_0}\right).$$

Hiermit volgt, dat $-q_2$ *positief* ondersteld $-\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ alleen dan positief kan uitvallen, wanneer $\frac{x_0'}{x_0} > 1$ mocht zijn. Bepalen wij dus de grenswaarde van $\frac{x_0'}{x_0}$. Uit de vergelijkingen 2 volgt bij $T = T_1$, $x = 0$, $x' = 0$:

$$T = T_2 \frac{1 + \frac{q_1}{q_2}(\beta - \beta')}{1 + \frac{RT_2}{q_2} \log \frac{x_0'}{x_0}}.$$

derhalve

$$\log \frac{x_0'}{x_0} = \frac{q_2}{R}\left(\frac{1 - \frac{q_1}{q_2}(\beta - \beta')}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

$\frac{x_0'}{x_0}$ blijft dus < 1 — zoodat er *daling* in de smeltlijn optreedt — zoolang

$$\beta - \beta' < \frac{q_2}{q_1}\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Onderstellen wij nu in het vervolg steeds $T_1 > T_2$, zoodat $\frac{T_1}{T_2} - 1$ altijd positief is, zoo zal aan de bovenstaande voorwaarde des te eerder voldaan worden, naarmate β' (in de vaste phase) *grooter positief* is. Nu zal wel bijna altijd β zeer klein positief zijn en β' tamelijk groot positief, zoodat aan de voorwaarde altijd voldaan is. Stelt men $\beta = 0$, dan wordt deze eenvoudig:

$$-\alpha' = -q_1 \beta' < q_2\left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right),$$

zoodat bij *positieve* β' (of α'), d. w. z. *geabsorbeerde* mengingswarmte in de *vaste* phase, *altijd* $\frac{x_0'}{x_0} < 1$ zal zijn, en er dus *altijd daling* in de

smeltlijn volgt aan de zijde der *hoogste* temperatuur. Een aanvankelijke stijging is dus *zoo goed als geheel buitengesloten*, en daarmede het optreden van een maximale smelttemperatuur. Alleen blijft in het *exceptioneele en bijna ondenkbare* geval, dat β' veel kleiner positief dan β — of zelfs negatief — zou zijn, de *mogelijkheid* van een maximum bestaan.

Bepaalt men op geheel dezelfde wijze $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=1}$ aan de zijde der *laagste* temperatuur, zoo vindt men, $1 - x = y$ stellende:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=1} = -\frac{RT_2^2}{q_2}\left(1 - \frac{y_0'}{y_0}\right),$$

waarin

$$log\,\frac{y_0'}{y_0} = \frac{q_1}{R}\left(\frac{1+(\beta-\beta')}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

zoodat $\frac{y_0'}{y_0}$ kleiner dan de eenheid blijft, wanneer

$$\beta - \beta' < \frac{T_2}{T_1} - 1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad (5bis)$$

Nu is het tweede lid negatief, en wordt aan deze voorwaarde dus alleen voldaan, wanneer β' *groot positief* is. Twee gevallen kunnen zich dus voordoen, al naarmate β' meer of minder groot is. In het eerste geval is er ook bij T_2 aanvankelijke daling, en kan er derhalve een *minimum* optreden (fig. 2); in het tweede geval is er bij T_2 stijging, en zal de smeltlijn geleidelijk van T_1 naar T_2 afdalen, zonder minimum.

Voor het geval dat $T_1 = T_2$ mocht zijn, gaan de voorwaarden (5) en (5″) over in

$$\beta - \beta' < 0,$$

waaraan, zoolang $\beta' > \beta$ is — en dat zal wel altijd het geval wezen — altijd voldaan wordt, zoodat in dit geval steeds een *minimum* optreedt.

Voor $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0$ gelden natuurlijk geheel de zelfde beschouwingen.

In al het voorgaande is stilzwijgend ondersteld, dat er in geen der beide phasen *anomale* komponenten voorkomen, zoodat vorming van *komplexe* moleculen of *dissociatie* bij onze beschouwingen steeds worden buitengesloten.

Gaan wij er thans toe over de vergelijkingen (2) te beschouwen bij verschillende waarden van β', te beginnen met zeer groote waarden.

IV. Stellen wij in het vervolg β (in de vloeibare phase) steeds $= 0$, wat groote vereenvoudiging in de berekeningen geeft, en de resultaten

kwalitatief niet doet veranderen. De vergelijkingen (2) worden dan:

$$T = \frac{T_1 (1-\beta' x'^2)}{1 + \frac{RT_1}{q_1} log \frac{1-x'}{1-x}} = \frac{T_2 \left(1 - \frac{q_1}{q_2} \beta' (1-x')^2\right)}{1 + \frac{RT_2}{q_2} log \frac{x'}{x}} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Nemen wij verder, ten einde de berekeningen *numeriek* te kunnen doorvoeren, de volgende waarden aan:

$T_1 = 1200$	$q_1 = 2400$ Gr. kal.,
$T_2 = 500$	$q_2 = 2000$ "

zoo wordt ($R = 2$):

$$T = \frac{1200 (1-\beta' x'^2)}{1 + log \frac{1-x'}{1-x}} = \frac{500 (1-1{,}2 \beta' (1-x')^2)}{1 + \frac{1}{2} log \frac{x'}{x}} \quad . \quad . \quad . \quad (6^a)$$

Nemen wij eerst β' zeer groot, b.v. $\underline{\beta' = 5}$, d. w. z. daar $\alpha' = q_1 \beta'$, de mengingswarmte van den eersten komponent bij $x = 1$ (of van den tweeden bij $x = 0$) vijf maal grooter dan de smeltwarmte van den eersten komponent. Uit

$$T = \frac{1200 (1-5x'^2)}{1+log \frac{1-x'}{1-x}} = \frac{500(1-6(1-x')^2)}{1+\frac{1}{2} log \frac{x'}{x}}$$

kunnen wij nu, daar x' uiterst klein zal wezen, bij een willekeurig aangenomen waarde van x, de temperatuur T berekenen uit

$$T = \frac{1200}{1-log(1-x)},$$

en x' uit

$$1 + \frac{1}{2} log \frac{x'}{x} = - \frac{25}{12} (1 - log (1-x)).$$

De volgende tabel I (zie pag. 177) geeft een overzicht van de bij elkaar behoorende waarden van x, x' en T.

Dit stelt dus den van 1200° uitgaanden tak der smeltlijnen AA' (zie fig. 3) voor. AB' is de lijn $T = f(x')$.

Stelt men $1-x = y$ en $1-x' = y'$, zoo kan uit

$$T = \frac{500 (1-6y'^2)}{1+\frac{1}{2} log \frac{1-y'}{1-y}} = \frac{1200 (1-5(1-y')^2)}{1+log \frac{y'}{y}}$$

een nieuwe reeks bij elkaar behoorende waarden van x, x' en T berekend worden, waardoor men den van 500° uitgaanden tak BB' verkrijgt. (BA' is weer de lijn $T = f(x')$). Daar thans y' zeer klein zal zijn, berekent men wederom T uit

TABEL I.

x	T	$\frac{x'}{x} \times 10^4$	$x' \times 10^5$
0	1200	21	0
0.1	1086	14	14
0.2	981	8.3	17
0.3	884	4.8	14
0.4	794	2.6	10
0.5	709	1.2	6
0.6	626	0 46	3
0.7	545	0.14	1
0 8	460	0.026	0.2
0.9	363	0.0014	0.01
0.95	300	0,...	0,...
0 97	266	0,...	0,...
0.99	214	0,...	0,...
1	0	0	0

TABEL II.

y	T	$\frac{y'}{y} \times 10^6$	$y' \times 10^7$
0	500	25	0
0.1	475	15	15
0.2	450	8.6	17
0.3	424	4.5	14
0 4	398	2.0	8
0.5	371	0.89	4
0.6	343	0.31	2
0.7	312	0.078	0.5
0.8	277	0.11	0.09
0.9	232	0.00040	0.006
0.95	200	0,...	0,...
0.97	185	0,...	0,...
0.99	151	0,...	0,...
1	0	0	0

$$T = \frac{500}{1 - 0{,}5 \log(1-y)},$$

en y' uit

$$1 + \log \frac{y'}{y} = -\frac{48}{5}(1 - 0{,}5 \log(1-y)).$$

De berekende waarden vindt men in tabel II (zie boven).

De gevonden waarden van y' zijn nog geringer dan bij den eersten tak. Duidelijk ziet men in beide takken een *maximum* in de lijnen $T = f(x')$ optreden, van waar af x' (of y') niet verder toeneemt, maar weer tot 0 terugzinkt.

De plaats van dat maximum kan gemakkelijk worden gevonden uit de algemeene betrekking (4) voor $\frac{dT}{dx'}$. Daar de raaklijn dan vertikaal loopt, zoo moet de noemer $(1-x)\, w_1 + x\, w_2 = 0$ zijn — derhalve, daar $\beta = 0$ werd ondersteld:

$$(1 - x)\, q_1 (1 - \beta' x'^2) + x q_2 \left(1 - \frac{q_1}{q_2} \beta' (1 - x')^2\right) = 0.$$

Met verwaarloozing van x' wordt dit:

$$(1-x)\,q_1 + xq_2\left(1-\frac{q_1}{q_2}\beta'\right) = 0,$$

derhalve

$$x_m = \frac{q_1}{q_1+q_2\left(\frac{q_1}{q_2}\beta'-1\right)} = \frac{q_1}{q_1-q_2+q_1\beta'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Me onze waarden van q_1 en q_2, en $\beta'=5$, wordt dit $x_m = {}^6/_{31} = \underline{0{,}19}$.

Hierbij behoort $T_m = \frac{1200}{1{,}211} = \underline{991°}$, $\left(\frac{x'}{x}\right) = 0{,}00087$, zoodat $x'_m = \underline{0{,}00017}$ wordt, in overeenstemming met het in de eerste tabel voor den eersten tak gevondene.

Voor den tweeden tak vinden wij op geheel dezelfde wijze:

$$y_m = \frac{q_2}{q_2+q_1(\beta'-1)} = \frac{q_2}{q_2-q_1+q_1\beta'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7bis)$$

Met $\beta' = 5$ wordt dit dan $y_m = {}^5/_{29} = \underline{0{,}17}$.

T_m is nu $= \frac{500}{1{,}093} = \underline{457°}$, $\left(\frac{y'}{y}\right)_m = 0{,}000010$, zoodat $y'_m = \underline{0{,}0000017}$, wat wederom met het gevondene in de tweede tabel overeenstemt.

Het punt C, het *eutektisch* punt, wordt in het algemeen gevonden — wanneer x'_1 en x'_2 de mengingsverhoudingen zijn der beide vaste phasen, welke daar met de vloeibare phase x coëxisteeren — door de oplossing van een dubbel stel vergelijkingen (6), nl. met x'_1 en x'_2, waaruit dan T, x, x'_1 en x'_2 kunnen worden opgelost.

Zijn x'_1 en $1-x'_2$ te verwaarloozen, dan wordt dit zeer eenvoudig:

$$T = \frac{T_1}{1-\frac{RT_1}{q_1}\log(1-x)} = \frac{T_2}{1-\frac{RT_2}{q_2}\log x}, \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waaruit met onze waarden voor T_1, enz. volgt $x = \underline{0{,}809}$, $T = \underline{452°}$.

De bijbehoorende waarden van x' en y' (x'_1 en $1-x'_2$) zijn als boven te berekenen. (Zie ook de tabellen bij $x = 0{,}8$).

Een nadere beschouwing der vergelijkingen (6) leert (zie ook fig. 3), dat er buiten de boven berekende takken nog een derde tak bestaat, die in zekeren zin als de vereenigingslijn der beide genoemden kan worden beschouwd. Deze tak valt echter geheel in het gebied der *negatieve* absolute temperaturen, en bezit dus alleen mathematische beteekenis voor de continuiteit der smeltlijn. De lijn $T = f(x)$, nl. $A'DB'$ vormt de verbinding tusschen AA' en $B'B$. EDF is de bijbehoorende lijn $T = f(x')$, welke $A'DB'$ in het gemeenschappelijk minimum D aanraakt, alwaar $x = x'$.

Dit punt D wordt dus bepaald door de vergelijkingen

$$T = T_1 (1-\beta' x^2) = T_2 (1-\frac{q_1}{q_2}\beta'(1-x)^2), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

of met onze waarden:

$$T = 1200\,(1-5x^2) = 500\,(1-6(1-x)^2),$$

gevende $x = x' = 0{,}494$, $T = -264°$.

Het punt E geeft nog een waarde van x' aan, behoorende bij het punt A' der lijn $T = f(x)$, waar $x = 1$, maar nu $T = -0°$. Dit punt wordt dus blijkbaar bepaald door de betrekking (vergelijk (6))

$$1 - \frac{q_1}{q_2}\beta'(1-x')^2 = 0 \quad (\text{dus } w_2 = 0), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

gevende $x' = 0{,}592$.

Het punt F geeft een waarde van x' aan, behoorende bij het punt B' der lijn $T = f(x)$, waar $x = 0$, $T = -0°$. Alsnu heeft men:

$$1-\beta' x'^2 = 0 \quad (\text{dus } w_1 = 0), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10bis)$$

waaruit volgt $x' = 0{,}447$.

De kromme $T = f(x)$ heeft derhalve een *continu* verloop verkregen door A' en B' heen, terwijl de lijn $T = f(x')$ bij B' een sprong maakt van B' naar E, en bij A' van A' op F, om verder weer continu te verloopen van E over D naar F.

Men zou kunnen vragen, wanneer het punt E in A' komt, het punt F in B', zoodat de sprong van B' op E en van A' op F in de kromme $T = f(x')$ zoo groot mogelijk wordt. Blijkbaar is dit het geval, wanneer $\beta' = \infty$ is. Want dan kan $w_2 = 0$ worden voor $x' = 1$ en w_1 voor $x' = 0$. De lijnen $A'D$ en ED vallen alsdan over hun geheele verloop samen met de as $x = 1$, terwijl de lijnen $B'D$ en FD met de as $x = 0$ zullen samenvallen.

x' en y' zijn in dit geval bij alle temperaturen boven het absolute nulpunt blijvend $= 0$, zoodat dit het geval representeert, dat de vaste phase slechts één komponent zou bezitten.

Behalve dat de lijnen $A'DB$ en EDF geheel in het gebied der negatieve absolute temperaturen vallen, liggen zij — zooals een nadere beschouwing der betrekkingen

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = \frac{RT}{x(1-x)}; \quad \frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2} = \frac{RT}{x'(1-x')} - 2\alpha'$$

leert — ook geheel binnen het gebied der *labiele* toestanden.

V. De vraag is nu, bij welke waarde van β' het punt D, waar $x = x'$, juist bij $T = 0$ zal vallen. Daartoe heeft men slechts op te lossen de vergelijkingen

$$0 = T_1 (1-\beta' x'^2) = T_2 (1-\frac{q_1}{q_2}\beta'(1-x')^2),$$

gevende

$$\beta' = \left(1 + \sqrt{\frac{q_2}{q_1}}\right)^2; \quad x' = \left(1 + \sqrt{\frac{q_2}{q_1}}\right)^{-1}, \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

d. w. z. met onze waarden van q_1 en q_2, $\beta' = \underline{3{,}659}$, $x' = \underline{0{,}523}$.

De geheele lijn EDF of $T = f(x')$ van fig. 3 is thans tot een enkel punt D samengeschrompeld (zie fig. 4), terwijl de lijn $A'DB'$ of $T = f(x)$ een *rechte* lijn geworden is, waarvan *alle* waarden coëxisteeren met die eene waarde van x'.

Deze lijn $A'DB'$ en het punt D blijven *labiele* toestanden voorstellen.

Berekent men voor dit geval evenals boven het maximum voor x' en y' der beide hoofdtakken, zoo vindt men thans:

$$x_m = 0{,}26, \quad T_m = 922°, \quad x'_m = 0{,}00088.$$
$$y_m = 0{,}24, \quad T_m = 439°, \quad y'_m = 0{,}000062.$$

De maximumwaarde van x' is dus circa 5 keer grooter dan bij $\beta' = 5$, terwijl die voor y' ongeveer 36 maal grooter is geworden. Het maximum voor y' is thans *beneden* het eutektische punt gelegen. Een eenvoudige berekening leert, dat dit in ons geval reeds heeft plaats gehad, zoodra $\underline{\beta' < 4{,}55}$ werd. Aan de andere zijde zal het maximum eerst voor een veel geringere waarde van β' beneden het eutektische punt komen.

Zoodra β' kleiner wordt dan $\left(1 + \sqrt{\frac{q_2}{q_1}}\right)^2$ of bij ons $< 3{,}66$, begint zich de lijn $A'DB'$ naar boven te keeren, en verkrijgt men het volgende verloop, b. v. voor $\underline{\beta' = 2{,}5}$. (fig. 5).

De lijn $A'DB'$ ligt thans geheel in het *stabiele* gebied voor $T = f(x)$, daar $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ van nu af steeds positief is. De lijn EDF ligt echter geheel in het *labiele* gebied voor $T = f(x')$, zooals uit de uitdrukking voor $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2}$ spoedig blijkt. Dit laatste is echter niet blijvend; bij geringere waarden van β' komt er een oogenblik, dat in een punt van EDF $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$ wordt, en daarin is dan een voorwaarde gelegen voor een verdere vormverandering der smeltlijn. Maar daarover in een volgend hoofdstuk.

De maximumwaarden voor x' en y' zijn thans de volgende (nl. voor $\beta' = 2{,}5$):

$$x_m = 0{,}375, \quad T_m = 816°, \quad x'_m = 0{,}0044.$$
$$y_m = 0{,}357, \quad T_m = 410°, \quad y'_m = 0{,}0016.$$

Langzamerhand beginnen x' en y' praktisch meetbaar te worden. Voor het maximum D wordt uit (9) gevonden:

$$x = x' = \underline{0{,}571}; \quad T = \underline{223^\circ}.$$

Voor E wordt gevonden $x' = \underline{0{,}423}$; voor F, $x' = \underline{0{,}633}$ (zie (10) en (10bis)).

VI. Wij gaan er thans toe over de verdere ontwikkelingsgeschiedenis der beneden C gelegen stukken der smeltlijn te beschrijven.

Naarmate de lijn $A'DB$ hooger en hooger stijgt bij het afnemen van β', zal deze lijn eindelijk de lijn BB' raken, b.v. in P (fig. 6). Maar aangezien in P de waarden van x en T der beide curven $T = f(x)$ alsdan coïncideeren, zullen noodzakelijk ook de x'-waarden moeten samenvallen — m.a.w. de curven BA' en EDF zullen elkaar tegelijkertijd ontmoeten, en wel in een punt Q. In dit punt zal echter $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$ moeten wezen, aangezien P als een *keerpunt* kan beschouwd worden in de doorloopende lijn $AA'DPB$. Teekent men dus in de figuur de lijn $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$, d.w.z. $T = \alpha' x' (1 - x') = q_1 \beta' x' (1 - x')$, welke lijn een *parabolische* kromme zal zijn, symmetrisch aan weerszijden van den ordinaat $x = {}^1/_2$, en waarvan de top hoe langer hoe lager komt te liggen, naarmate β' afneemt — zoo zullen de lijnen BA' en EDF deze kromme in Q tegelijkertijd ontmoeten.

Uit de richting der kromme $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$ in het punt Q volgt echter onmiddellijk, dat de richting der beide lijnen BA' en EDF daar *niet* horizontaal zal kunnen zijn. In de uitdrukkingen voor $\frac{dT}{dx'}$ dier beide lijnen moeten dus niet alleen de tellers tengevolge van den factor $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2}$ verdwijnen, maar ook de noemers $(1-x)w_1 + xw_2$. M. a. w. de beide lijnen zullen elkaar beide op de plaats der *maxima* voor x' en $1 - x'$ ontmoeten, op de plaats waar een oogenblik te voren de lijnen een vertikale raaklijn bezaten. De uitdrukkingen voor $\frac{dT}{dx'}$ worden dus in Q onbepaald, en de werkelijke richting der stukken BQ en $A'Q$, DQ en FQ moet langs anderen weg gevonden worden.

In fig. 7 is de ligging der verschillende lijnen een oogenblik later geteekend. β' is nu iets geringer dan in fig. 6. Duidelijk ziet men de ingetreden afsnoering, waarna de benedenste takken $B'P'B'$ en $A'Q'F$ voortaan een geïsoleerd bestaan zullen voeren, om met het kleiner en kleiner worden van β' hoe langer hoe meer naar onderen te verdwijnen. Men kan ze als *rudimenten* van de oorspronkelijke

smeltlijn beschouwen. De bovenste stukken vormen van nu af de eigenlijke smeltlijn, n.l. $AA'DPB$, zijnde de lijn $T=f(x)$, en $AB'EDQB$ de daarmede correspondeerende lijn $T=f(x')$. In Q en Q' loopen nu de lijnen $T=f(x')$, van wege $\frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2}=0$, horizontaal. Immers de noemer $(1-x)w_1+xw_2$ is nu niet meer gelijktijdig $=0$. De plaatsen in de beide lijnen, waar dit vroeger plaats vond (men kan ze tusschen Q en Q' denken) zijn van nu af verdwenen. Deze punten Q en Q' van de lijnen $T=f(x')$ correspondeeren met de beide keerpunten P en P' in de lijnen $T=f(x)$.

Het zooeven geschetste afsnoeringsproces had aan de zijde van B plaats — bij de hoogste temperatuur — maar men zal inzien, dat wanneer β' nog meer is gedaald, hetzelfde proces zich aan de zijde van A zal herhalen, hetgeen de figuren 8 en 9 te zien geven.

De *tweede* afsnoering heeft bij R en S plaats, waarna er aan de benedenzijde twee nieuwe rudimenten der oorspronkelijke smeltlijn bijkomen. De eigenlijke smeltlijn is thans $ARDPB$, n.l. $T=f(x)$, en $ASDQB$, zijnde $T=f(x')$. De beide punten S en S', waar de lijnen $T=f(x')$ van wege $\frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2}=0$ horizontaal loopen, correspondeeren met de nieuwe keerpunten R en R' in de lijnen $T=f(x)$.

Het is natuurlijk van belang te weten, bij welke waarden van β' de beide boven beschreven afsnoeringen plaats hebben.

In het punt Q (fig. 6) is in de eerste plaats $\frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2}=0$ of $T=q_1\,\beta' x'(1-x')$. Maar ook is daar $(1-x)w_1+xw_2=0$, en hieruit volgt:

$$x=\frac{w_1}{w_1-w_2}\quad;\quad 1-x=\frac{-w_2}{w_1-w_2},\quad\ldots\ldots\quad(12)$$

waardoor men, in verband met (6), en lettende op de uitdrukkingen (3) voor w_1 en w_2, een stel transcendente vergelijkingen verkrijgt, waaruit de grootheden T, x' en β' door herhaalde benadering kunnen worden opgelost. Zoo vindt men voor de *eerste* afsnoering met onze aangenomen waarden van T, enz.:

$$\beta'=\underline{1{,}545}\quad,\quad x'=\underline{0{,}9108(Q)}\quad,\quad x=\underline{0{,}2555(P)}\quad,\quad T=\underline{301{,}2}.$$

Voor de *tweede* afsnoering vindt men als tweede oplossing:

$$\beta'=\underline{1{,}1020}\quad,\quad x'=\underline{0{,}1149(S)}\quad,\quad x=\underline{0{,}9705(R)}\quad,\quad T=\underline{268^\circ{,}9}.$$

Het geval van fig. 9, dus *even na de tweede afsnoering*, is door mij in zijn geheel punt voor punt berekend. Voor β' nam ik aan $\underline{1{,}1}$. De volgende tabellen geven den hoofdtak $ARDPB$ weer ($T=f(x)$),

correspondeerende met $ASDQB$ ($T = f(x')$), benevens de 4 rudimentaire stukken.

	x	x'		T
(A)	0	0		1200
	0.477	0.05		749
	0.882	0.1		391
(R)	0.958	0.127	(S)	292
	0.929	0 2		335
	0.886	0 3		384
	0.846	0.4		419
	0.810	0.5		442
	0.780	0.6		454
	0.756	0.7		458^{3}
(D)	0.749	0.749		458^{62}
(P)	0.748	0.776	(Q)	458^{60}
	0.749	0.8		461
	0.795	0.9		465
	0.867	0.95		476
	0.911	0.97		484
	0.967	0.99		494
(B)	1	1		500

	x	x'		T
(A')	1	0	(B')	0
	0.995	0.05		193
(R')	0.981	0.104	(S')	245
	0.995	0.120		193
(A')	1	0.130	(E)	0

	x	x'		T
(B')	0	1	(A')	0
	$e^{-57.7}$	0.9997		16^{8}
(P')	e^{-37}	0.990	(Q')	25^{9}
	$e^{-57.6}$	0.970		16^{8}
(b')	0	0.954	(F')	0

Wij verwijzen naar de later te verschijnen uitvoerige verhandeling voor de gedetailleerde berekeningen, waarvan deze tabellen het resultaat zijn. Ook vindt men daar de daarop betrekking hebbende figuren.

Het maximum D is berekend uit de vergelijking (9), gevende $x = x' = \underline{0{,}7494}$, $T = \underline{458°{,}62}$.

De punten P en Q, enz. worden berekend uit (6), in verband met $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$, of $T = q_1 \beta' x'(1 - x')$. Men vindt de *vier* volgende oplossingen:

I	$x' = 0.7762$ (Q)	$x = 0.7484$ (P)	$T = 458°.60$
II	$x' = 0.1268$ (S)	$x = 0.9579$ (R)	$T = 292°.3$
III	$x' = 0.9901$ (Q')	$x = e^{-37}$ (P')	$T = 25°\ 9$
IV	$x' = 0\ 1035$ (S')	$x = 0.9808$ (R')	$T = 245°.0$

De punten E en F worden wederom door (10 en (10a) bepaald. Voor E geldt ($x = 1$, $T = 0$) $x' = \underline{0{,}1296}$; voor F ($x = 0$, $T = 0$) $x' = \underline{0{,}9535}$.

Voor het *eutektische* punt C eindelijk vindt men door combinatie van (6) voor x_1' en x_2':

$$x = \underline{0{,}80673}\,;\ x_1' = \underline{0{,}08893}\,;\ x_2' = \underline{0{,}91107}\,;\ T = \underline{466°{,}41}.$$

Vroeger, toen x' kon verwaarloosd worden, werd uit (8) gevonden $x = 0{,}809$, $T = 452°$ (zie IV).

Opvallend is hierbij, dat de gevonden waarde voor x_2' juist $= 1 - x_1'$ is. Het is gemakkelijk aan te toonen, dat dit een onmiddellijk gevolg is der vergelijkingen (6) (zie de uitvoerige verhandeling). Wanneer echter onze aanname $a_1' = a_2'$ (door $b_1' = b_2'$) niet meer vervuld is, zal ook bij het eutektische punt x_2' niet meer $= 1 - x_1'$ zijn.

Wanneer de mengingswarmte van den eersten komponent bij $x = 1$ gelijk is aan die van den tweeden bij $x = 0$, dan zullen de samenstellingen der beide vaste phasen bij het eutektisch punt complementair zijn.

VII. De vraag is nu hoe de beide slippen met hunne keerpunten P en R langzamerhand zullen verdwijnen. In de volgende figuren is dit stap voor stap te volgen.

a) In fig. 10 is het keerpunt P van de lijn $T = f(x)$, dat tot nu toe *binnen* de lijn $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$ was gelegen, *daarop* gekomen, zoodat het punt Q van de lijn $T = f(x')$ met P samenvalt, alsmede het maximum D, tusschen P en Q ingelegen. De lijnen $T = f(x)$ en $T = f(x')$ loopen dus beide *horizontaal* in P, en van nu af zal de lijn $T = f(x')$ niet meer den tak RP in D raken, maar den tak PB (in een *minimum*). De snavel bij P zal na den horizontalen stand in fig. 10 voortaan *naar boven* gekeerd zijn inplaats van naar beneden.

Deze overgang is blijkbaar bepaald door de betrekkingen $x = x'$, $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$, d. w z. door

$$T = T_1 (1 - \beta' x^2) = T_2 \left(1 - \frac{q_1}{q_2} \beta' (1-x)^2\right) = q_1 \beta' x (1-x) \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Met de aangenomen waarden van T_1, enz. volgt hieruit:

$$\beta' = \underline{1{,}0611} \quad ; \quad x = \underline{0{,}7606} \quad ; \quad T = \underline{463°{,}5}.$$

b. De figuren 11 en 12 vertoonen een *tweede* overgangsbijzonderheid. Het keerpunt P is op gelijke hoogte met C gekomen, waardoor

het punt Q eveneens op gelijke hoogte met C komt, zoodat dus thans bij de temperatuur van het eutektische punt C voor het eerst 4 waarden van x' behooren: x_1' en x_2', behoorende bij C, en de samenvallende punten x_3' en x_4' behoorende bij P. Deze laatste punten stellen nog *labiele* toestanden voor. Een oogenblik later is P boven C gekomen en zijn de twee samenvallende punten x_3' en x_4' uit elkaar gegaan (fig. 12). x_1' en x_2' behooren steeds bij C, x_3' en x_4' bij twee andere punten der lijn $T=f(x)$. x_3' is *labiel*, x_4' is *metastabiel*.

De overgang van fig. 11 wordt bepaald door combinatie van (6) voor x_1' en x_2' (met x_c), voor x_3' (met x_p), in verband met $T = q_1 \beta' x_3' (1-x_3')$. Daardoor kunnen $T, x_c, x_p, x_1', x_2', x_3', \beta'$ bepaald worden, waarin nog $x_2' = 1 - x_1'$ is (zie boven in VI).

c. In de figuren 13 en 14 is een nieuw en belangrijk overgangsgeval voorgesteld. De tak AR, die tot nu toe den tak BP steeds *links* van het maximum (of minimum) D in het eutektische punt C sneed, gaat (in fig. 13) *juist door dat punt D*. Het gevolg daarvan is, dat het punt x_4' met x_2' in C is samengevallen (beide $= x$) en van nu af aan een *stabielen* toestand vertegenwoordigt. Daarna (zie fig. 14) komt het minimum D *links* van het eutektische punt C te liggen, waardoor het *realizeerbare gedeelte* van de smeltlijn *een geheel andere gedaante* begint te verkrijgen, nl. *met een minimum*. (zie fig. 14*a*). Het punt x_2', hetwelk vroeger *links* van C lag, ligt voortaan *rechts* van dat punt. Daarentegen is x_4' nu links van C gekomen en behoort bij een punt der lijn $T=f(x)$ tusschen B en D.

Ik maak er opmerkzaam op, dat het in fig. 14*a* geteekende geval in zekeren zin voorkomt bij door Hissink onderzochte mengsels van $AgNO_3$ en $NaNO_3$ (zie fig. 14*b*). Het verschil ligt daarin, dat het minimum D in de lijn $T=f(x)$ in het geval van fig. 14*b* voorbij $x=1$ verschijnt, en dus reeds verdwenen is, wat bij ons eerst in een later stadium wordt verondersteld te gebeuren.

Het overgangsgeval van fig. 13 wordt berekend uit de vergelijkingen (6) voor x_1' en x_2', er op lettende dat $x = x_2'$, terwijl nog bovendien $x_2' (= x_4') = 1 - x_1'$ is. De numerieke oplossing van deze vergelijkingen levert de volgende waarden:

$$\beta' = \underline{0{,}9247} \; ; \; x_1' = \underline{0{,}1940} \; ; \; x_2' = x_4' = x_c = \underline{0{,}8060} \; ; \; T = \underline{479^\circ{,}1}.$$

x_3' en x_3 kunnen dan verder uit (6) berekend worden.

d). In de figuren 15 en 16 eindelijk is de belangrijkste overgang geteekend.

Q en S vallen nu samen in den top der kromme $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$, en

dus ook P en R in C. De slippen zijn van nu af voorgoed verdwenen door het eutektische punt heen.

De punten x_1', x_2' en x_3' vallen samen in het *buigpunt* Q,S met *horizontale* raaklijn. Dat punt Q,S ligt blijkbaar bij $x' = \frac{1}{2}$, daar volgens onze onderstelling $a_1' = a_2'$ (door $b_1' = b_2'$) de lijn $\frac{\partial^2 \xi'}{\partial x'^2} = 0$ of $T = q_1 \beta' x' (1 - x')$ geheel symmetrisch is aan beide zijden van den top bij $x' = \frac{1}{2}$.

Nu eerst kan men zeggen, dat de smeltlijn het volkomen normale verloop heeft verkregen, continu doorloopend zonder eenig keerpunt van A naar B met een *minimum* in D, waar $x = x'$ (fig. 16). Het buigpunt met horizontale raaklijn is een gewoon buigpunt met schuine raaklijn geworden. Ook dit zal bij nog geringere waarden van β' gaandeweg verdwijnen, en bij nog kleinere waarden zal ook het minimum in D uit de smeltlijn weggaan, zoodat dan het verloop doorloopend stijgend van B naar A zal zijn. Natuurlijk is het mogelijk, dat het minimum reeds vroeger verdwenen is, waarvan wij zooeven een voorbeeld in fig. 14*b* zagen.

De overgang van fig. 15 wordt bepaald door de vergelijkingen (6) voor x' ($x_1' = x_2' = x_3'$) $= \frac{1}{2}$, in verband met $\frac{\partial^2 \xi'}{\partial x'^2} = 0$ of $T = \frac{1}{4} q \beta'$.

Men vindt:

$\beta' = \underline{0{,}8226}$; $x = \underline{0{,}8030}$; $T = \underline{492°{,}6}$. ($x_1' = x_2' = x_3' = 0{,}5$).

De punten x_4' en x_4 kunnen dan verder uit (6) worden berekend.

e) Het *minimum verdwijnt* blijkbaar (zie III, formule (5*bis*), zoodra

$$\beta' \leqq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

geworden is. Immers met $\beta = 0$ wordt (5*bis*) $-\beta' < \frac{T_2 - T_1}{T_1}$, dus $\beta' > \frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Dit drukt de voorwaarde uit, dat er een minimum bestaat. En dat er derhalve *geen* minimum is, wordt door (14) uitgedrukt.

In ons geval verdwijnt het minimum dus, zoodra $\beta' = \frac{7}{12} = \underline{0{,}5823}$ wordt.

f) Wij hebben in onze bovenstaande beschouwingen de na de afsnoeringen (zie VI) overgebleven rudimenten uit het oog verloren. Gaan wij tenslotte na, wanneer ook deze verdwijnen. Klaarblijkelijk, wanneer de toppen P' en Q', R' en S' bij $T = 0$ komen te liggen;

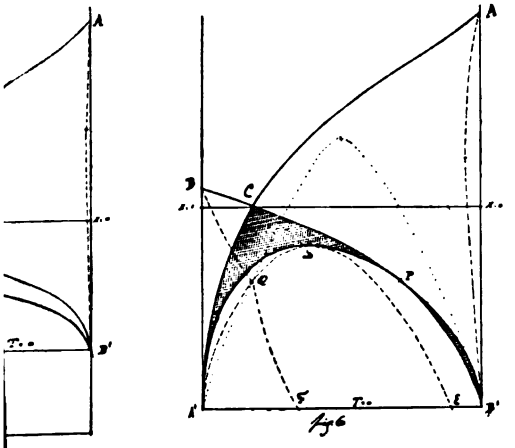


fig 6

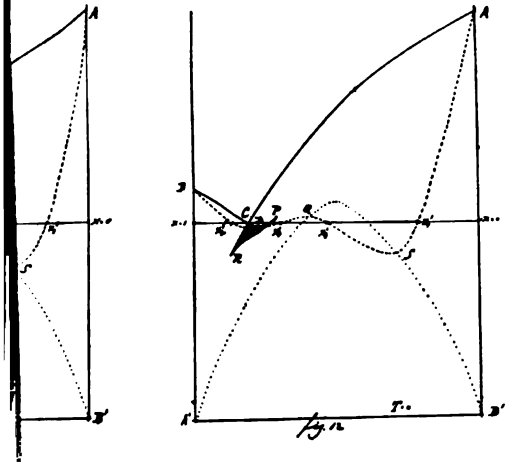


fig 12

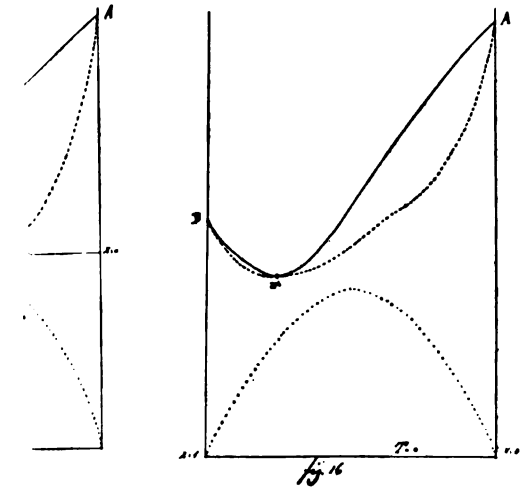


fig 16

wanneer deze punten dus met B' en A' samenvallen. Deze toppen zijn bepaald door de vergelijkingen (6), in verband met $T = q_1 \beta' x'(1-x)$. Nu valt P' met B en Q' met A samen, wanneer $T=0, x=0, x'=1$ voldoet. Klaarblijkelijk moet dan $\beta'=1$ zijn. Voorts zal R' met A', S' met B' samenvallen, wanneer $T=0$, $x=1$, $x'=0$ voldoet. En dit kan alleen, wanneer $\beta' = \frac{q_1}{q_2}$ is, in ons geval derhalve $= \frac{5}{6} = 0{,}8333$.

VIII. Het is gemakkelijk in te zien, dat de resultaten van bovenstaand onderzoek *kwalitatief* onveranderd blijven, wanneer men de grootheid r in den term met ax^2 niet had verwaarloosd, en wanneer men naast β' ook de overeenkomstige (tegenover β' bijna altijd verwaarloosbare) grootheid β voor de vloeibare phase had laten staan. Alle opgegeven waarden van β', x, x' en T waren dan eenvoudig *numeriek* iets gewijzigd, maar de behandelde transformatien en overgangen waren in dezelfde volgorde en op geheel dezelfde wijze als in het bovenstaande is uiteengezet, tot stand gekomen.

Wij zien daaruit, dat het optreden van een *eutektisch* punt, en de daardoor veroorzaakte *schijnbare* verbreking der vaste mengingsreeks, een noodzakelijk gevolg is van de theorie, gerepresenteerd door de vergelijkingen (2) of (6), welke leert dat groote waarden van β' (of α'), d.w.z. van de mengingswarmte in de vaste phase, het optreden van *labiele* toestanden tengevolge heeft. In werkelijkheid bestaat er *continuiteit*, zooals de verschillende figuren te zien geven, doch in de meeste gevallen is slechts een *gedeelte* der continu verloopende smeltlijn voor realisatie vatbaar. En alleen *dat* gedeelte krijgt men natuurlijk door te proeven te zien.

Het is mij tenslotte een aangename plicht mijn dank te betuigen aan Prof. Bakhuis Roozeboom, die mij tot dit onderzoek heeft aangemoedigd, en mij ook bij mijne voorgaande stukken over smeltlijnen van amalgamen en legeeringen zoo menig nuttigen wenk heeft gegeven.

Aardkunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt eene mededeeling aan van den Heer Eug. Dubois: *„Feiten ter opsporing van de bewegingsrichting en den oorsprong van het grondwater onzer zeeprovinciën."*

De herkomst en de toestand van het grondwater in onze laaglanden liggen nog zoo goed als geheel in het duister. Feiten, welke daarin alleen licht kunnen brengen, ontbreken bijna volkomen. Dat blijkt zoowel uit de gewaagde onderstellingen, welke door eenigen dienaangaande zijn gemaakt geworden, als uit de buitengewone bedachtzaam-

heid, waarmede anderen praktisch meenden te moeten te werk gaan. Onlangs nog beweerde DARAPSKY in een magistraal geschreven artikel, dat de rivieren thans nog haar oude wegen van vroegere geologische perioden zouden volgen, maar nu ondergronds. Het grondwater zou bijna geheel rivierwater zijn. [1]) Anderen hadden machtige artesische stroomen uit het hoogere oosten aangenomen, zonder dat eenig deugdelijk feit dien oorsprong steunt. Weder anderen meenden hun heil te moeten zoeken in de reeds lang, door niemand minder dan HANN, afdoend wederlegde hypothese van VOLGER over de condensatie van waterdamp in den grond [2]). Een enkel, op een der Oostfriesche eilanden waargenomen, reeds jaren geleden in ons eigen land bekend geworden en verklaard, doch vergeten verschijnsel, gaf sommigen aanleiding tot voorstellingen, die hun den angst om het hart deed slaan voor de ons ook ondergronds bedreigende zee. Om van geheel ongerijmde en physisch onmogelijke onderstellingen niet te spreken.

Het kwam mij voor, dat bij een ernstig zoeken naar feiten toch iets aan het licht moest komen, dat ons een leiddraad zou kunnen zijn om in dit, in wetenschappelijk gelijk in praktisch opzicht belangrijk vraagstuk verder den weg te vinden. Inderdaad vermocht ik, dank zij de van vele zijden ondervonden welwillendheid, gedurende de laatste maanden tal van waarnemingen te doen en gegevens te verzamelen, door welke de groote trekken van de bewegingsrichting, de herkomst en den algemeenen toestand van het grondwater in een hoofdgedeelte onzer laaglanden duidelijk worden.

Daar een uitvoeriger bewerking der verkregen uitkomsten nog eenigen tijd zal eischen meen ik onder de gegeven omstandigheden niet te mogen nalaten de voornaamste daarvan reeds door deze korte mededeeling openbaar te maken.

Mijn onderzoek bepaalde zich hoofdzakelijk tot het zuidelijk gedeelte van het Noord-Hollandsche laagland, met de duinen, en de aangrenzende streken der provinciën Utrecht en Zuid-Holland. Dat ik mij bij een zoo veelomvattend en nog zoo goed als niet onderhanden genomen vraagstuk, ook tot de hoofdpunten van het vraagstuk beperken moest spreekt van zelf.

In de polders, de geestgronden en de duinen van de aangeduide streek zijn gedurende de laatste decenniën honderden van boringen uitgevoerd, ten behoeve van te maken verdedigingswerken of ter verkrijging van drinkwater, door de Genie en anderen. De bodem-

---

[1]) L. DARAPSKY, Die Trinkwasserfrage in Amsterdam. Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. 46 Jahrgang, p. 468, sqq. (1893).

[2]) J. HANN, Zeitschrift für Meteorologie. 1880, p. 482—486.

gesteldheid is er daardoor tot zekere diepte vrij goed bekend en eenige diepere boringen hebben ons ook tamelijk wel ingelicht omtrent den bodem op grooter diepte. Zand vormt het hoofdbestanddeel, waarmede afwisselen banken van altijd zeer onzuivere klei. Nabij de oppervlakte treft men vrij algemeen een zone aan met kleiachtige bestanddeelen, de welbekende „oude zeeklei" van STARING, en zeer verbreid ligt daarover heen eene veenlaag, terwijl dat alles in de duinen door opgestoven zand bedekt is. Onder het fijner en dikwijls kleihoudende zand van den bovengrond eene zone van grof, dikwijls grindachtig zand, dat niet zelden keien bevat. In het westen van de bedoelde streek heeft zij haren bovenkant bij omstreeks 30 M. ÷ A.P. of enkele meters minder diep, in het oosten stijgt die bovenkant van „grinddiluvium" bij Aalsmeer, Sloten, Amstelveen, Mijdrecht, Wilnis, Oudhuizen tot 16 à 14 M. ÷ A. P., bij Muiden en Nigtevecht tot 10 à 8 M. ÷ A. P., om nog verder oostelijk de oppervlakte te bereiken. Onder Amsterdam en ten zuidoosten gelijk ten noord-oosten van de hoofdstad is de bodem over het geheel veel rijker aan klei. Ook op grooter diepten komen kleibanken voor, doch nergens als regelmatige, zich over groote afstanden uitstrekkende lagen; de meest regelmatige zone is nog die van de oppervlakkige, zoogenaamde oude zeeklei. Het is bovendien van belang, dat nabij onze oostelijke grenzen veel ouder formaties aan de oppervlakte komen dan onder het laagland in het westen op enkele honderden meters diepten zijn aangetroffen. Artesisch uit Duitschland voortgeleid water kan reeds op grond van deze omstandigheid in de bovenste honderdtallen meters van den bodem onzer zeeprovinciën zeker niet verwacht worden.

Van groote beteekenis voor ons vraagstuk is het ook, dat eenigermate zuivere klei bijna nooit voorkomt. Wat men als zoodanig pleegt op te vatten bleek bij nader onderzoek, door slibben van een aantal monsters van verschillende herkomst en vooral door chemische analyse, waarmede op mijn verzoek Dr. N. SCHOORL zich wel heeft willen belasten, voor slechts ten hoogste een derde deel, meestal veel minder, tot een zeventiende, uit klei te bestaan. De onderzoekingen van SPRING [1]) toch hebben bewezen, dat, en waarom zelfs zeer dikke lagen onzuivere klei, zoo het *limon supérieur de la Hesbaye*, nog water, ofschoon

[1]) W. SPRING, Quelques expériences sur la perméabilité de l'argile. Annales de la Société géologique de Belgique. Tome 28, p. 117—127 (1901), en Recherches expérimentales sur la filtration et la pénétration de l'eau dans le sable et le limon. Ibid. Tome 29, p. 17—48, 1892). Vergelijk ook de bespreking dezer onderzoekingen door H. RABOZÉE in: Bulletin de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie. Tome 16, p. 269—295, (1902).

uiterst langzaam, doorlaten. Wat dan te denken van onze kleisoorten, die, hoewel de technici ze „ondoorlaatbare klei" of „vet leem" plegen te noemen, voor het grootste deel uit zand bestaan!

Het chemisch onderzoek van de op het oog uitgezochte vetste kleimonsters, waarover ik van een groot aantal verschillende boringen beschikken kon, leerde dat het werkelijk kleigehalte slechts bedroeg minder dan *een derde*: te Sloten (boring IV. 2, bij 4 M. ÷ A.P.) en te Uitgeest (Station, bij 43 M. ÷ A.P.), ongeveer *een vierde*: te Hoofddorp, Haarlemmermeer (bij 6 M. en ook bij 34 M. ÷ A.P.), te Amsterdam (Melkinrichting op de Prinsengracht, bij 9 M. ÷ A.P.) en in het duin, 3 K.M. ten westen van Santpoort (bij 40 M. ÷ A.P.), ongeveer *een vijfde*: te Amsterdam (Melkinrichting in de Tweede Spaarndammer-Dwarsstraat, bij 3.5 M. ÷ A.P.), te Haarlem (Hagestraat, bij 14 M. ÷ A.P.), te Hillegom (Treslong, bij 14 M. ÷ A.P.), te Beverwijk (Midden der Breestraat, bij 19 M. ÷ A.P.), te Alkmaar (Station, bij 22 M. ÷ A.P.), in het noordelijk deel van den Watergraafsmeer polder (bij den Oosterspoorweg, op 35 M. ÷ A.P.), te Katwijk, 0.7 K.M. ten Z.W. van den watertoren der Leidsche Duinwaterleiding, bij 1.6 M. ÷ A.P.), ongeveer *een zesde*: te Sloten (boring III. 1, bij 5.50 M. ÷ A.P.) en te Eertdenkoning, in het westen van den Haarlemmermeer polder (bij 19.5 M. ÷ A.P.), ongeveer *een zevende*: te Velsen (bij Rosenstein, op 2.50 M. ÷ A.P.), te Katwijk (in dezelfde boring, bij 3.8 M. ÷ A.P.), *een achtste* tot *een negende*: te Beverwijk (in dezelfde boring bij 5 M. ÷ A.P.), te Amsterdam (Prinsengracht, bij 6 M. ÷ A.P.) en in het Koningsduin bij Castricum (op 32 M. ÷ A.P), minder dan *een tiende*: te Driehuis (Nonnenklooster, bij 18 M. ÷ A. P.), ongeveer *een vijftiende*: te Amsterdam (Tweede Spaarndammer Dwarsstraat, bij 62 M. ÷ A.P.), te Hillegom (Treslong, bij 4 M. ÷ A.P.), ongeveer *een zeventiende*: in den Watergraafsmeer polder (bij 8 M. ÷ A.P.), *niets*: te Amsterdam (Tweede Spaarndammer Dwarsstraat, bij 43 M. ÷ A.P.). Het laatste monster van op het oog fijnzanderige klei bleek te bestaan uit zanderige kalktuf, met 77% $CaCO_3$.

Wat het veen betreft, daartoe ingestelde proeven hebben mij doen zien, dat het in doorlatingsvermogen met zandhoudende klei op eene lijn moet worden gesteld, dat het in ander opzicht zich evenwel in hooge mate van klei onderscheidt, n.l. door zijn groot waterhoudend vermogen. Terwijl n.l. klei, gelijk zand, nauwelijks meer dan een derde van het volume der droge stof water kan opnemen, is veen in staat om veel malen het volume der droge stof aan water te bevatten. Bij middelsoortig veen uit den Rieker polder bij Sloten, het terrein der militaire watervoorziening in de Stelling van Amsterdam, werd een waterbevattingsvermogen gevonden van 9 maal het volume der als

cellulose (dus zeker te hoog) berekende droge veenstof. En dat water kan zich, hoewel langzaam, voor het grootste deel vrijelijk daaruit bewegen!

In het algemeen heeft men dus te doen met een moeilijk water doorlatenden bovengrond van fijner, dikwijls kleihoudend zand, waarop of waarin op de meeste plaatsen voorkomen machtige waterreservoirs, de veenlagen, welke in de koelere jaargetijden niet alleen steeds met zoet water gevuld worden gehouden, maar ook hunnen watervoorraad langzaam naar de diepte kunnen afgeven. Daarmede ongetwijfeld het koolzuur, dat daar beneden ijzer en kalk in oplossing gaat brengen, en methaan, dat onder hoogeren druk komend, steeds gemakkelijker oplost. In de diepte kunnen deze produkten van het vergaan der organische stof, wegens het ontbreken van bacteriën, niet gevormd worden. Die bovenste, moeilijk doordringbare lagen sluiten *eenigermate* af de zone van grindhoudend grof zand, welke naar onderen weder een dergelijke, doch nog onvolkomener afsluiting heeft in de onregelmatige banken van onzuivere klei en fijn zand, welke daar voorkomen. Bij deze gesteldheid moet vertikale beweging van het water algemeen bemoeilijkt worden, nu eens meer dan weder minder, al naar het plaatselijk overwegen van klei of van zand en naarmate dit laatste fijner of grover van korrel is, terwijl in de grofkorrelige tusschenzone (of -zones) horizontale beweging betrekkelijk gemakkelijk kan plaats hebben. Zij is daardoor de groote waterweg en bij de onttrekking van grondwater heeft men zeer algemeen deze „waterader" leeren vinden bij rond 30 M. ⊥ A.P. of nog iets dieper.

Dat inderdaad van daar af naar beneden gerekend het grondwater een gemakkelijker horizontalen weg heeft blijkt uit de omstandigheid, dat de stijghoogte in beneden den bovenkant van het grove zand gedreven boorbuizen in den regel slechts weinig afneemt, terwijl ze daarboven in de fijnere zone bijna altijd (behalve namelijk in de diepe polders, waar het water een aandrang bezit om boven de bodemoppervlakte te stijgen) snel toeneemt.

Wat nu betreft de bepaling der bewegingsrichting van het diepe grondwater, waardoor wij ons van het al of niet bestaan der stroomingen, welke sommigen aannamen, kunnen vergewissen en ook de herkomst van het grondwater kunnen opsporen, het middel, hoewel nauwelijks ooit toegepast, ligt voor de hand. Gelijk aan de oppervlakte is het ook in de diepte de zwaartekracht, welke het water in horizontalen zin beweegt. De richting dier beweging is door die van de helling der druklijn van het water in de diepte, door den drukval, aan te toonen. Die beweging kan immers slechts geschieden van de punten van hoogeren naar die van lageren waterdruk. De beweging in

vertikalen zin is bij de gegeven bodemgesteldheid in den regel af te leiden uit het positieve of negatieve karakter van den waterdruk in de diepte met betrekking tot den stand van het bovenwater. Waar het uit den ondergrond vrijelijk in eene boorbuis opstijgende water een minder hoogen stand aanneemt dan dat in den bovengrond kan die vertikale beweging slechts geschieden van boven naar beneden — indien over het geheel beweging in vertikalen zin, gelijk meestal wel het geval is, mogelijk is. En omgekeerd, waar het uit de diepte in de boorbuis opwellende water, zooals in de diepe polders het geval is, stijgt tot boven den bovenkant van het grondwater, kan, bij een eenigermate permeabelen bodem, vertikale beweging slechts in de richting van beneden naar boven plaats hebben. In het chloorgehalte van het water kunnen wij een tweede aanwijzing vinden van de richting dier vertikale beweging.

Waarneming der stijghoogte van het diepe grondwater in boorbuizen en onderlinge vergelijking daarvan kan ons alzoo van diens bewegingen veel leeren. Door een groot aantal van die waarnemingen heb ik nu kunnen vaststellen, dat de beweging van het grondwater ook in de diepte afhankelijk is — wel is waar zonder zich aan kleine bijzonderheden te storen — van de vormen der oppervlakte. Om het in ééne te zeggen, die beweging geschiedt van de duinen naar de lagere streken, van de hoogere naar de diepere polders, en de groote oneffenheden der oppervlakte doen reeds op aanzienlijken afstand haren invloed daarop gelden.

In de duinen staat het diepe grondwater onder de hoogste drukking, in de diepe polders stijgt het in de boorbuizen tot een eenige meters lageren stand, al welt het daar ook op tot boven de bodemoppervlakte. Bij de nadering van een lagen polder daalt het water ook in zeer diep geboorde putten. Er heeft dus niet slechts nabij de oppervlakte, doch ook in de diepte een beweging plaats van de duinen naar die polders en ook van de ondiepere naar de diepere polders.

Alvorens nu tot de mededeeling der waarnemingen over te gaan, waarop deze uitkomsten berusten, dien ik voorop te stellen, dat er invloeden zijn, welke de drukking van het water in den ondergrond, zooals die blijkt uit de stijghoogte in de putten, tijdelijk eenigermate kunnen veranderen. Van deze invloeden is in de eerste plaats te noemen de regenval, welke invloed zich bijna onmiddellijk doet gelden en verreweg aanzienlijker is dan eenige andere. Na de zware regens in de vierde week van April 1903 vertoonden een aantal den 27sten gepeilde diepe putten een 0.18 tot 0.20 M. hoogeren waterstand. Een week later was hij algemeen weder ongeveer 0.06 M. lager geworden en eerst na de droge laatste helft van Mei, tegen het eind

dier maand weder gelijk aan dien voor de zware regens tegen het einde van April. Het stijgen van het diepe putwater, onmiddellijk na veel regen, schijnt een gevolg te zijn van de meerdere belasting van den bovengrond. Zoo veroorzaakte een trein, die over den spoordijk in den Watergraafsmeer polder, op 18 M. afstand van een 34.5 M. onder maaiveld diepen put voorbijreed, gedurende een oogenblik 7 m.M. stijging van het putwater. In de tweede plaats hebben op den waterstand in de diepe putten invloed veranderingen van de luchtdrukking, een invloed van spoedig voorbijgaanden aard. Het water in de putten ondergaat den invloed dier veranderingen onmiddellijk, maar deze natuurlijke barometer is een lekke; weldra doet zich de verandering der luchtdrukking op het diepe water buiten den put even sterk gelden als daarbinnen. Gedurende enkele uren echter ziet men aan millimeters veranderingen in kwikdruk meer dan centimeters in waterdruk beantwoorden. Eindelijk oefent, op punten, die niet al te ver van de zee gelegen zijn (bij 3 of 4 K.M. afstand schijnt hier de grens te liggen), de eb- en vloedbeweging der zee negatieve en positieve drukking uit op het diepe grondwater. Bij mijne waarnemingen is op die omstandigheden altijd gelet. Overigens worden hier, voor zoover noodig is, de datums, waarop de waarnemingen gedaan zijn, aangegeven. De peilingen van den waterstand deed ik op een enkele uitzondering na steeds zelf, de waterpassingen (ten opzichte van N. A. P.) zijn bijna altijd door mij of onder mijne contrôle verricht; de overigen werden mij van betrouwbare zijde medegedeeld.

In het duin nu stijgt de druk van het diepe grondwater tot ongeveer 3 M. boven A.P. Aldus werd den 30sten Maart 1903 in een tot 53 M. ÷ A.P. geboorden put der Haarlemsche Waterleiding, gelegen midden in het duin, op 3 K.M. ten westen van Santpoort en nog iets verder van het polderland, een waterstand waargenomen van 2.91 M. + A.P., in een anderen put in het duin, met 45.5 M. ÷ A.P. diepte, die bijna 2 K. M. zuidelijker gelegen is en $2^1/_2$ K.M. van het polderland, steeg het water toen tot 2.19 M. + A.P. In een derden, nabij den watertoren bij Overveen en slechts ruim 1 K. M. van het laagland gelegen put, die tot 54 M. ÷ A. P. diep is, steeg het slechts op 1.20 + A. P. Deze drie putten liggen $2^1/_2$ tot 3 K. M. van de zee. In een in 1880 bij het Brouwerskolkje, op $^3/_4$ K. M. afstand van den laatst bedoelden en minder dan $^1/_2$ K. M. van het laagland geboorden, 70 M. ÷ A. P. diepen put, had men het water tot 0.30 M. + A. P. zien stijgen. Daar het boorpunt, hoewel nog in het duin gelegen, zeer laag was, steeg het water hier boven den grond. Duidelijk blijkt bij deze vier putten de

invloed van de ligging in de duinen en van den afstand tot de lagere streken.

Meer nabij den rand is overal de waterstand in de diepe putten lager dan midden in het duin. Den 11den April 1903 stond in het Koningsduin bij Castricum het water in twee, onderling $^1/_2$ K. M. verwijderde, op ongeveer $^3/_4$ K. M. afstand van het laagland en $2^1/_2$ K. M. van de zee gelegen, tot op 32 M. ÷ A. P. geboorde putten 1.195 en 1.23 M. + A. P. Op denzelfden dag had het in een 33 M. ÷ A. P. diepen put bij Santpoort, aan den rand der duinstreek en 2200 M. van den Zuid-Spaarndammer polder (met 2.60 M. ÷ A.P. zomerpeil), een stand van 0.29 M. + A. P. en bereikte bij Rosenstein, door de vlakte van Driehuis van de duinen gescheiden en slechts 1300 M. van den even diepen Noord-Spaarndammer polder verwijderd, geen hoogeren stand dan 0.055 M. + A. P.

Gelijk aan het Brouwerskolkje bij Overveen stijgt ook het water in welputten van slechts ongeveer 20 M. ÷ A.P. diepte bij Bergen, op het terrein der Alkmaarsche Waterleiding, daar zij zich bevinden in een kunstmatig verdiept gedeelte der duinen, tot boven het boorpunt. Het bereikte echter hier, te midden van hooge duinen en op $^3/_4$ K. M. afstand van tamelijk ondiepe polders (Z. P. ÷ 1.33 M.), den 1sten Maart 1903 een stand van 1.35 M. + A. P.

In een ongeveer 40 M. ÷ A.P. diepen put der papierfabriek van de firma van Gelder Zonen te Velsen, gelegen op 1300 M. afstand van de Noord- en Zuidwijkermeer polders (met 2.40 M. ÷ A.P. zomerpeil), stond den 14den April 1903, nadat in 53 uur daaruit noch uit een der overige putten was gepompt geworden, 0.26 M. + A.P. Onder vergelijkbare meteorologische omstandigheden vertoonde een 44 M. ÷ A.P. diepe put bij het stoomgemaaltje in de Meerweiden, aan het Noordzeekanaal, op slechts 370 M. afstand van die polders, en zelf tusschen twee ondiepere polders van (÷ 0.50 en ÷ 1.40 M. zomerpeil) gelegen, den 25sten Mei 1903 een waterstand van 0.435 M. ÷ A. P. In het fort Zuidwijkermeer, gelegen in den gelijknamigen polder, had den 8sten Maart 1902 een put van 45 M. ÷ A. P. diepte een waterstand van ongeveer 0.80 M. ÷ A. P. Hier zien wij duidelijk den waterstand in de diepe putten van de duinen naar de polders afnemen, welke drukval eene horizontale beweging in dien zin verraadt.

Hetzelfde bleek, met nog grooter duidelijkheid, ten zuiden van Haarlem, door den invloed welken de uitgestrekte Haarlemmermeer polder, met zijn oostelijke annexen, wier zomerpeil omstreeks 5 M. of meer onder A. P. is, gezamenlijk een oppervlak bezittend van 42000 H. A., daarop uitoefenen.

Te Aardenhout had op den 5den Mei 1903 een 32 M. ÷ A. P.

diepe put een waterstand van 0.52 M. + A.P. Men kan aannemen, dat de waterstand ten tijde der overige peilingen hier ongeveer 0.40 M. + A.P. zal geweest zijn. Deze put ligt 3600 M. van den Haarlemmermeer polder en slechts 350 M. van den Veenpolder (Z. P. ÷ 0.75 M.). Een te Heemstede, op Kennemeroord, slechts tot 26.3 M. ÷ A. P., doch tot in het grindachtig zand geboorde put had den 2den Juni 1903 een waterstand van 0.575 M. ÷ A.P. De put ligt, hoewel in de binnenduinen, slechts 2200 M. van den Haarlemmermeer polder. Een andere put, 100 M. ten noorden van het Raadhuis te Heemstede gelegen, op 1300 M. afstand van dien polder, had den 29sten Mei een waterstand van 0.78 M. ÷ A.P. In een derden onder Heemstede, doch op slechts 300 M. afstand van den Haarlemmermeer polder, op Meer en Berg gelegen, 32 M. ÷ A.P. diepen put was, onder vergelijkbare meteorologische omstandigheden, de waterstand 1.63 M. ÷ A. P. Een 32 M. ÷ A. P. diepe put bij de remise van de Haarlemsche Electrische Tram, aan de Leidsche vaart, had den 9den April 1903 een waterstand van 0,225 M. ÷ A. P. Deze put ligt in den Veenpolder (met ÷ 0.75 M. Z. P.) en op 3700 M. afstand van de Ringvaart van den Haarlemmermeer polder, doch ook slechts 1400 M. van den Noordschalkwijk polder (Z. P. ÷ 1.25 M.), aan de eene en ongeveer 1 K.M. van het duin aan de andere zijde. Een put bij de Haarlemsche Lichtfabrieken, in den Veerpolder, (Z. P. ÷ 1.40 M.), 1700 M. van de Ringvaart van den H. M. P. verwijderd, had den 31sten Februari 1903 een waterstand van ongeveer 1.00 M. ÷ A.P. en een put op het terrein bestemd voor het Haarlemsche Slachthuis den 4den April van 1.08 M. ÷ A.P. Deze put ligt in den Roomolen polder (Z. P. ÷ 1.25 M.), op 1300 M. afstand van de Ringvaart van den H. M. P.

Daarentegen stond in een te Hillegom (achter het gebouw der Hillegomsche Bankvereeniging) tot 39 M. ÷ A.P. geboorden put, op 1200 M. afstand van den Haarlemmermeer polder, den 8sten April 1903 het water slechts op 1.20 M. ÷ A.P. Hoewel op denzelfden afstand van dien polder gelegen als de put nabij het Raadhuis te Heemstede is de afstand tot het hoofdmassief der duinen bij dezen put te Hillegom 2900 M., bij dien te Heemstede slechts 1650 M. Bovendien is te Hillegom de bovengrond veel kleirijker dan te Heemstede, zoodat het diepe grondwater op eerstgenoemd punt meer onder den invloed staat van den in den H. M. polder heerschenden druk.

Op slechts 1125 M. afstand naar het noordoosten van dien put te Hillegom, doch 300 M. binnen den Haarlemmermeer polder is te „Eert den Koning" een put geboord tot 26.3 M. ÷ A.P., waarin den 21sten April (nog vóór de zware regens van de laatste weken dier maand) de waterstand was 2.57 M. ÷ A.P. Zoo groot verschil maakt een 1500

M. verplaatsing in de richting naar het midden van den Haarlemmermeer polder! Midden in dien polder, op Adolfshoeve, aan den oostelijken Hoofdweg, 890 M. ten zuidwesten van den Vijfhuizer Dwarsweg, zag ik in een 34 M. ÷ A.P. diepen, tot onder een weinig hooger gelegen kleibank geboorden put het grondwater slechts tot 4.70 M. ÷ A. P. opwellen. En dit was, wegens eenige dagen voor de waarneming gevallen regens nog wel een decimeter boven het peil in droge tijden. Te Hoofddorp nam ik in een slechts 18.5 M. ÷ A.P. diepen put den 8sten Mei 1903 een waterstand van 5.03 M. ÷ A.P. waar. Ofschoon minder diep dan de overige putten ligt toch ook bij dezen de bodem in scherp en nabij den bovenkant van het grove zand, onder den minder doorlaatbaren bovengrond van fijn zand en klei. Ongetwijfeld zou van onder de kleibank bij 34 M. ÷ A.P. het water iets hooger opgeweld zijn. Daar staat tegenover dat, wegens voorafgegane regendagen, vermoedelijk de waterstand wel meer dan een decimeter hooger was dan in droge tijden. Men vindt dus, dat in het midden van den Haarlemmermeer polder het grondwater van onder de diepere klei zeker nog ruim een halven Meter kan stijgen boven het zomerpeil (dat 5.20 M. ÷ A. P. bedraagt), daarentegen van onder de bovenste kleiachtige laag slechts weinig boven dat zomerpeil. De druk die het in de duinen en de ondiepere omgevende polders op zijn weg naar den H. M. polder ontving is in diens midden bij 19 M. ÷ A.P. bijna geheel en op 34 M. ÷ A. P. op een halven Meter na verbruikt, zoodat nog slechts geringe opstijging boven het omgevende grondwater mogelijk is, terwijl te „Eert den Koning" die opstijging van 26 M. ÷ A. P. nog 2.63 M. boven het zomerpeil, of ongeveer 1.50 M. boven het maaiveld, bedraagt. De bovengrond toch is half permeabel en op den weg van het water naar het midden en van den polder gaat aldus de stijgkracht meer en meer verloren; des te minder echter naarmate van boven de afsluiting door klei en fijn zand minder onvolkomen is.

Het water kan zich dientengevolge ook niet verder horizontaal bewegen in de richting naar het oosten, want dan zou het naar punten waar een hoogere druk heerscht moeten stroomen.

Dat inderdaad het drukverschil tusschen de hoogere omgeving en dezen diepen polder de beweging veroorzaakt bleek uit waarnemingen op andere punten om den Haarlemmermeer polder en de ten oosten zich daarbij aansluitende diepe polders tot en met den Groot-Mijdrecht polder.

Ten noordoosten van den Haarlemmermeer polder zijn, in den Rieker polder, ten behoeve der watervoorziening in de militaire Stelling van Amsterdam, een groot aantal putten geboord, waarvan de

meesten ongeveer 50 M. ÷ A.P. diep zijn. Deze zijn herhaaldelijk door mij gepeild en die peilingen van eene zoo groote reeks van putten hebben tot belangrijke uitkomsten geleid. Van groote beteekenis is 't nu vooral wat die peilingen leerden ten aanzien van de bewegingsrichting van het diepe grondwater. Zooals uit de onderstaande tabel, waarin zooveel mogelijk slechts putten van overeenkomstige diepte zijn opgenomen, te zien is, bleek daarbij de reeds elders door mij opgedane ervaring volkomen bevestigd te worden. Deze peilingen zijn gedaan op den 5den Juni 1903. De afstanden der putten tot den H. M. polder zelf verkrijgt men door de afstanden tot de Ringvaart met 80 M. te vermeerderen.

Nummer van den put.	Diepte, in M. ÷ A.P.	Afstand, in M., tot de Ringvaart van den H. M. P.	Waterstand in den put, in M. ÷ A.P.
II. 8	56.5	25	3.00
I. 19	47.0	50	2.99
20	49.8	75	2.985
21	45.6	100	2.995
III. 1	47.2	367	2.94
10	55.7	525	2.91
21	51.5	750	2.835
23	52.3	795	2.83
25	52.9	840	2.82
35	55.0	1090	2.81
36	54.0	1120	2.80
37	50.6	1145	2.80
40	52.8	1225	2.78

Duidelijk treedt hier in het licht eene beweging van het diepe grondwater in de richting van de hoogere polders ten noorden van den Haarlemmermeer polder naar dezen diepen polder. Op 1200 M. wordt een verval waargenomen van 0.22 M., of 1.8 : 10000, terwijl in andere richtingen geen doorgaand verval bestaat. Dat inderdaad aan geen algemeene beweging uit het oosten of uit het westen te denken is volgt uit de vergelijking der waterstanden in putten welke naar die richtingen ten opzichte van elkander gelegen zijn. Zoo uit onderstaande rij van putten die allen op 25 M. afstand van de Ringvaart gelegen zijn.

Nummer van den put.	Diepte, in M. ÷ A.P.	Afstand, in M. tot put II. 5.	Waterstand, in M. ÷ A.P.
II. 5	56.3	0	3.025
6	39.0	50	2.98
7	40.1	100	2.98
8	56.5	150	3.00
10	46.5	250	2.99
12	33.5	318	3.005
14	44.0	380	3.025
I. 18	38.0	595	3.01

Tevens treedt hier het feit in het licht, dat wanneer eenmaal een niveau onder de fijnkorrelige en kleihoudende bovenlagen bereikt is, verdere verschillen in diepte weinig invloed hebben.

Hetzelfde blijkt bij vergelijking van de overige peilingen in beide opzichten.

Het gemiddelde van de laatst genoemde 8 peilingen van putten, op 25 M. afstand van de Ringvaart gelegen, is ÷ 3.00 M., dus gelijk aan die in den hierboven als uitgangspunt genomen put II 8.

Bestaat er dus zeker geen groote strooming in de eene of de andere richting loodrecht op die naar den H. M. polder, dus uit het oosten of westen, eene geringe geheel lokale beweging schijnt wel te bestaan van het Nieuwe Meer (waterspiegel ongeveer ÷ 0.60 M.) naar het westen (zomerpeil van den Rieker polder ÷ 1.80 M.), gelijk uit de onderstaande vergelijking van putten, die op steeds grooteren afstand van dien waterplas, doch ten opzichte van den H. M. polder vrij wel gelijk gelegen zijn, te zien is.

Nummer van den put.	Diepte, in M. ÷ A.P.	Afstand, in M., v/h. N. Meer.	Waterstand, in M. ÷ A.P.
I 1	48.5	60	2.935
2	48.7	90	2.935
3	50.5	110	2.925
4	51.0	135	2.932
7	52.8	220	2.955
8	51.5	235	2.95
9	50.0	235	2.955
10	49.5	235	2.96
12	41.3	300	2.98
II 14	44.0	690	3.025

Bevestigd wordt het werkelijk bestaan der boven aangetoonde strooming van de ondiepe polders ten noorden van den H. M. polder naar dezen laatsten door de waarneming van den waterstand in een tot 32.5 M. ÷ A.P. bij het „Huis de Vraag", tusschen den Rieker polder en de Sloter Binnen- en Middelveldsche Gecombineerde Polders (Z. P. ÷ 2.15 M.), niet ver achter het Vondelpark, onlangs onder leiding van Dr. ALEXANDER KLEIN geboorden put. Ik bepaalde dien, den 16den Juni 1903, op 2.46 M. ÷ A.P. De put ligt 3100 M. van den H. M. polder, of ongeveer 1800 M. verder dan put III. 40 in den Rieker polder. Ook hier dus een verval van 1.8 : 10000.

Naar de polders, welke ten oosten naast den H. M. polder gelegen, daarmede in hydrologisch opzicht een geheel vormen, heeft de beweging van het water in de diepte eveneens in de richting van de hoogere polders naar die diepere polders plaats. Dit werd aangetoond door peilingen gedaan op den 24sten Juni 1903 in putten welke allen tot ongeveer 30 M. ÷ A.P. geboord zijn en gelegen in forten en andere verdedigingswerken ten zuidoosten van Amsterdam. Daar bleek een drang te bestaan van dat diepe water in de richting van den Groot-Mijdrecht polder (waar gemalen wordt op een zomerpeil van ÷ 6.60 M.).

De volgende kleine tabel toont dit aan.

	Afstand tot den Groot-Mijdrecht Polder	Waterstand, in M. ÷ A.P.
Fort bij Nigtevecht	7 KM.	1.77[5]
Mil. Post bij Oostzijdschen Watermolen	5.5 „	2.01
Fort bij Abcoude	4.5 „	2.12
Fort bij De Winkel	2.5 „	2.29
Fort bij Botshol	0.2 „	4.43

Dat het verval hier bijzonder sterk is nabij den diepen polder en ook van Nigtevecht naar den Oostzijdschen Watermolen meen ik te moeten toeschrijven aan de hooge ligging van „grinddiluvium" in deze streek, waarop in den aanvang van deze mededeeling reeds gewezen werd. Daarom kan de invloed van het bovenwater zich betrekkelijk sterk doen gelden, waar in den stand daarvan betrekkelijk snelle wijzigingen optreden, gelijk bij Botshol in den eenen zin (door den naburigen dieperen polder) en bij Nigtevecht in den anderen zin (wegens de verheffing van den bovenkant van het grove zand aldaar, die op betrekkelijk geringen afstand naar het oosten van Nigtevecht plaatselijk zelfs de oppervlakte bereikt). Immers de artesische gelijkvormigheid van de drukking, waaronder het diepe grondwater staat, wordt daardoor verbroken.

Dat men inderdaad niet te denken heeft aan groote stroomingen van het diepe grondwater, met een algemeene richting, doch aan stroomingen, die van de plaatselijke vormen der oppervlakte afhangen, moge ten slotte nog bevestigd worden door twee peilingen in den Watergraafsmeer polder (Z. P. ÷ 5.50 M.), in putten, ook onder leiding van Dr. KLEIN geboord. Eene in het noorden van dien polder naast den Ooster-Spoorweg op 250 M. ten N.W. van de zoogenoemde Poort gelegen put van ongeveer 39.5 M. ÷ A. P. diepte had den 18den Juni 1903 een waterstand van 3.215 M. ÷ A. P., een andere van vermoedelijk 35 M. ÷ A. P. diepte, in het zuiden van dien polder bij den Omval gelegen, den 23sten Juni 1903 van 3.125 M. ÷ A. P. Deze laatste put ligt 5 K.M. bijna juist ten oosten van dien bij het „Huis de Vraag", die weder 2.3 K.M. ten oosten en een weinig ten noorden gelegen is van den put III. 40 in den Rieker polder.

Een 25 M. ÷ A. P. diepe put in de batterij in den Z. W. hoek van den Bijlmermeer polder (Z. P. ÷ 4.80 M.), op 4 K.M. ten noordwesten van den put bij den Oostzijdschen Watermolen 4.8 K.M. ten zuidoosten van dien bij den Omval en 11 K.M. afstand van den Bullenwijker en Holendrechter polder (Z. P. ÷ 3.35 M.) gelegen, had onder gelijke meteorologische omstandigheden eenen waterstand van 3.075 M. ÷ A. P. Bij de welbekende boring van de Genie te Diemerbrug, bij het Weesper tolhek, buiten den noordelijken hoek van dien polder, stond het den 18den October 1888 in den toen 73 M. ÷ A. P. diepen put op 2.51 ÷ A. P. Deze put lag op 2 K. M. afstand van den oostelijken rand van den Watergraafsmeer polder.

Naar de waargenomen waterstanden bestaat dus in de streek tusschen Amsterdam en den H. M. polder en ten zuidoosten van Amsterdam geen algemeene, zoogenoemd artesische strooming naar het westen of naar het oosten; wat men werkelijk vindt zijn slechts van de plaatselijke bodemvormen afhankelijke bijzondere stroomingen, naar het Haarlemmermeer-complex, en naar de Watergraafsmeer-, de Bijlmermeer- en Holendrechter polders.

Uit de waargenomen waterstanden in de diepe putten valt nu echter, door vergelijking met de standen die het van geringer diepte opwellend grondwater aanneemt en met het bovenvlak daarvan, ook af te leiden de richting van de vertikale beweging van het grondwater. Om kort te gaan blijkt deze in de ondiepe polders, gelijk in de duinen en de geestgronden, algemeen benedenwaarts gericht te zijn, daarentegen in de diepe polders, zooals de Haarlemmermeer polder en annexen, opwaarts. Het opstijgen van het water in diepe welputten tot boven het grondwater en het maaiveld der diepe polders is bekend genoeg. In minder diepe polders blijft het welwater beneden

de oppervlakte. Ook neemt de stijghoogte naar het midden der diepe polders in den regel geleidelijk af. In hooger gelegen streken, zooals de duinen en de geestgronden, ligt de bovenkant van het grondwater belangrijk boven die van het water in de diepe putten. Hier dus toeneming van den druk van onder naar boven en inzakken van water. In het Koningsduin bij Castricum ligt de bovenkant van het grondwater ongeveer 1.30 M. hooger dan het water in de diepe putten stijgt, te Santpoort, aan de landzijde van het duin, is het verschil zelfs 1.80 M. Dit zijn natuurlijke verschillen; waar kunstmatig aanzienlijke wateronttrekking heeft plaats gehad daalt de bovenkant van het grondwater eenigermate, zoo bij de papierfabriek te Velsen, waar het verschil slechts 0.50 M. bedraagt.

In verband nu met de zooeven aangeduide toestanden zal, vooral in het koele jaargetijde, wanneer hoofdzakelijk het grondwater door den neerslag gevoed wordt, in de duinen, de geestgronden en de ondiepe polders door den neerslag de voorraad van het grondwater voortdurend worden aangevuld, terwijl daarentegen altijd verlies plaats heeft in de diepe polders, waarheen in niet geringer mate dan naar de zee voortdurende afvloeiing bestaat. Dat het grondwater, nu het niet van verren oorsprong is, slechts kan worden afgeleid van den plaatselijk of op betrekkelijk geringen afstand gevallen neerslag spreekt van zelf.

Dientengevolge zal men in vele ondiepe polders, al liggen ze te midden van andere (diepere) polders en op grooten afstand van de duinen of andere hooge terreinen, gelijk die ten zuiden en zuidwesten van Amsterdam zoet water mogen verwachten. En aldus is naar mijne meening ook te verklaren het zoete water in de diepe putten te Purmerend en te Schermerhorn. Plaatselijke verschillen in de geologische gesteldheid van den bodem spelen hier evenwel eene belangrijke rol. Waar in den bovengrond bijzonder weinig klei voorkomt, daarentegen de bovenkant van het grof zand zeer hoog ligt, gelijk op grooteren afstand ten zuidoosten van Amsterdam, in tegenstelling met het zuidwesten, het geval is, kan brak boezemwater en Zuiderzeewater gemakkelijk inzijgen en het grondwater brak maken, zooals het in meerder of minder mate, bevonden wordt te zijn van Diemerbrug tot Abcoude en Naarden.

Terloops wil ik nog de aandacht vestigen op de feitelijk sedert eene halve eeuw geconstateerde uitdroging van de duinen en vooral van het lagere land ten westen van den H. M. polder, welke eerste althans men vooral aan de waterleidingen heeft toegeschreven, die echter, naar het mij nu voorkomt, vooral te wijten is aan het juist een halve eeuw geleden droogmalen van het Haarlemmer Meer, waar-

door eerst de in deze mededeeling aangetoonde machtige ondergrondsche strooming van het duingebied naar dien uitgestrekten diepen polder ontstaan is. Bijzonder sterk is die uitdroging geweest in het lagere land van af Zuidschalkwijk tot Bennebroek, tot op een paar kilometer afstand van den Haarlemmermeer polder, omdat klei er boven het grove zand zoo goed als geheel ontbreekt. Uit de sloten aldaar zakt in enkele dagen, wanneer het boezemwater wordt buitengesloten, het water weg, en wel onder de Ringvaart heen, zooals bewezen wordt door het veel lager peil in een deel dier streek. [1]) Sedert, eenige jaren geleden, het peil van den H. M. polder met 0.30 M. is verlaagd geworden heeft men op Meer en Berg eene verlaging van gelijk bedrag in een op 400 M. afstand buiten den polder en 4 M. hooger gelegen vijver waargenomen. Hoe geweldig moet dan de invloed der peilverlaging met meer dan 5 M., bij het droogmalen van het Haarlemmer Meer geweest zijn!

Omtrent de beweging van het diepe grondwater aan den zeekant heb ik slechts enkele waarnemingen kunnen doen. De groote gelijkvormigheid waarmede het duin aan de zee grenst laat evenwel, in verband met de overige uitkomsten van mijn onderzoek, toch toe daaruit met vrij groote zekerheid besluiten aangaande den algemeenen toestand te trekken.

Dat aan de oppervlakte het water uit het duin naar de zee afvloeit, evenals aan de landzijde zulks het geval is naar de geestgronden en de polders, is welbekend. Een merkwaardig bewijs voor het bestaan dier afstrooming naar zee is het voorkomen van zoetwaterkwel tijdens eb, op het strand ten noorden van Noordwijk-aan-Zee. Er vormen zich daar alsdan plassen en geulen, waaruit zoolang de eb duurt, niet ongelijk aan beken welke door bronnen gevoed worden, groote hoeveelheden van water, dat slechts ten deele uit zeewater bestaat, naar zee stroomen. Kleideelen, welke dat opwellend water aan de oppervlakte brengt en in de ripple-marks laat bezinken, doen een dicht nabij de oppervlakte gelegen kleibank als oorzaak van het opwellen vermoeden. Elders kan het naar de zee afstroomende duinwater dieper in het zand van het strand wegzakken. Den 27sten Maart 1903 om 11 uur v.m., tijdens eb en ongeveer 9 uur na hoog water en bij ZZO. wind, schepte ik tegenover strandpaal No. 78 uit zulk een ongeveer 200 M. lang beekje, welks debiet op ten minste 7 M^3 per uur te schatten was, een monster water, dat 11550 mG. chloor bleek te bevatten. Het water

[1]) Dat aldaar ook uit de Ringvaart zelf, wier bodem ongeveer 3 M. ÷ A. P. gelegen is, veel water wegzakt wordt bewezen door het feit, dat bij de Cruquius de waterstand steeds eenige centimeters lager is dan die van het Spaarne, de grachten en vaarten te Haarlem.

bestond dus voor $^1/_3$ uit zoet-, voor $^2/_3$ uit zeewater en door dat ebbeekje stroomde per uur meer dan 2.3 M^3 zoet water in de zee. Men kan nu, bij de groote gelijkvormigheid, waarmede de duinen in het strand overgaan, aannemen, dat wat hier door locale omstandigheden zichtbaar plaats heeft, algemeen aan het strand, hoewel meestal onzichtbaar geschiedt.

Een ander bewijs voor de aanzienlijke oppervlakkige afvloeiing van zoet water naar zee leverde mij een gemetselde welput gelegen in den duinvoet aan het strand te Zandvoort, waaruit de visscherschuiten haren drinkwatervoorraad verkrijgen. De bodem van dien put ligt 0.72 M. ÷ A.P., d.i. 0.04 M. boven gemiddeld laagwater der zee en 1.60 M. onder gemiddeld hoogwater. Het chloor-gehalte van het putwater bedroeg den 18den Februari 1903 om 4 uur 20′ n.m., bij laagwater, 291 m.G. per Liter. Den 6den Maart 1903, om 10 uur 30′ v.m., ongeveer 3 uur na hoogwater der zee, was de waterstand in dien put 0.93 M. + A.P. of 0.76 M. boven de zee op dat oogenblik.

Een andere hoofdafvoer van zoetwater heeft echter ook aan den zeekant wel in de diepere, grofkorrelige zandlagen plaats. In een in het duin, tot 28.3 M. ÷ A P. op het Kerkplein te Zandvoort, op 350 M. afstand van de zee (laagwaterlijn) geboorden put was den 14den April 1903 de waterstand als volgt:

Om 4	uur	30′	n.m.	1.445 M. + A.P.
5	„	—	„	1.497
5	„	25′	„	1.520

Duidelijke verandering dus met den vloed, die te IJmuiden om 4 uur 55′ n.m. zijn hoogsten stand, 1.43 M. + A. P., bereikte, te Zandvoort vermoedelijk 8 minuten vroeger.

Den volgenden dag werden in denzelfden dieperen put deze waterstanden gepeild:

Om 12	uur			1.28 M. + A. P.
12	„	35′	n.m.	1.24
1	„	5′	„	1.22
1	„	35′	„	1.195
2	„	5′	„	1.19
2	„	35′	„	1.193
3	„	5′	„	1.205
3	„	25′	„	1.20

Door vergelijking met de opteekeningen der zelfregistreerende peilschaal te IJmuiden bleek nu, dat er eene vertraging der getijbeweging in dien op 350 M. van de zee gelegen put plaats heeft van ongeveer 40 minuten. De plotselinge onderbreking in het geleidelijk stijgen van den waterstand om 3 uur 5′ werd teruggevonden in de verandering van den zeespiegel op een evenredig iets vroegeren tijd. Te IJmuiden werd om 1 uur 30′ n.m. een laagwaterstand van 0.76 M. ÷ A.P. waargenomen. Het water in den put stond dus 1.95 M. hooger. Bij hoogwater daarentegen stond het slechts ongeveer 0.10 M. boven de zee op dat tijdstip. De amplitude der getijbeweging in den put bedroeg dus toen ongeveer 0.34 M. Maar de vloed steeg toen buitengewoon hoog (0.55 M. boven het gemiddeld vloedpeil), terwijl het laagwater juist den gemiddelden stand had. Ik meen de gemiddelde vertikale bewegingswijdte in den put op ten hoogste 0.30 M. te mogen schatten en geloof niet ver mis te gaan door voor den gemiddelden waterstand in dien put 1.30 M. + A.P. aan te nemen, of 1.50 M. boven den gemiddelden zeespiegel.

Bij de beschouwing van de beweging, welke onder dezen overdruk het diepe grondwater in de richting naar de zee zal verkrijgen, is nu niet uit het oog te verliezen het zooveel hooger soortelijk gewicht van het zeewater. Eene kolom zeewater van 30 M. diepte zal (bij een soortelijk gewicht van 1.0244, zooals Noordzeewater gemiddeld heeft) evenwicht maken met een ongeveer 0.75 M. hoogere kolom zoetwater. Stellig echter ligt de onderkant van het zoete water, zonder noemenswaarde vermindering van de stijghoogte in het grove zand daar beneden, nog veel dieper dan 30 M. ÷ A.P. Een direct bewijs daarvoor levert het geringe chloorgehalte van het water in den diepen put op het Kerkplein, dat slechts 45 mG. per Liter bedroeg, en van dat, hetwelk in den 30 M. diepen, midden op het strand, ongeveer 250 M. zuidelijker gelegen put opwelde, 96 mG. chloor per Liter. In statisch evenwicht zou aan een stand van den bovenkant van het zoete grondwater van 1.50 M. boven den gemiddelden toestand een onderkant van 61.5 M. daar beneden beantwoorden. Doch wegens de beweging van het zoete water heeft men hier te doen met een dynamischen evenwichtstoestand; de druk op groote diepte is dus niet eenvoudig gegeven door dien van de waterhoogte in den grond daarboven. Evenwel zal hij beneden 30 M. weinig veranderen. Men moet dus wel aannemen, dat bij een overdruk van het zoete grondwater van 1.50 M., gelijk uit de stijghoogte in de buis is af te leiden, diens onderkant bij ongeveer 60 M. ÷ A. P. gelegen is; de getijbeweging van het zeewater en de drukvermindering naar beneden in aanmerking genomen, kan men dien veilig op 50 tot 60

M. ÷ A.P. stellen. In ieder geval heeft het van ongeveer 30 M. ÷ A.P. opwellende zoete water nog stijghoogte boven den zeespiegel. Dat is direct waar te nemen aan den op het strand geboorden put, hoewel daar, 300 M. dichter bij de laagwaterlijn, een sterke vermindering te zien is. Op dien geringen afstand is de in de duinen aan dat diepe grondwater medegedeelde stijgkracht reeds grootendeels verloren gegaan en men kan aannemen dat zij niet ver in zee geheel verdwenen is. Die sterke drukval is wel vooral toe te schrijven aan de getijbeweging, waardoor telkens het een vierde deel van het in het zand aanwezige water ververscht wordt, zoover namelijk die beweging zich doet gelden — en dat is, gelijk uit die waargenomen in den put op het Kerkplein blijkt, nog op vrij aanzienlijken afstand van de zee het geval. Bij eb vullen zich de tusschenruimten met zoet, bij vloed met zeewater en de verplaatsing betreft, zooals reeds gezegd is, $^1/_4$ van de in het zand voorhanden hoeveelheid water. Maar ook de omstandigheden, dat de zeebodem afhelt te Zandvoort ligt hij, op 400 M. van de laagwaterlijn, reeds 2.5 M., op 1200 M. buiten die lijn 5 M. onder A.P. — en dat het fijne zand met klei der oorspronkelijke bovenlagen in de zee wel voor een groot deel door grover zeezand vervangen is, moeten in hooge mate bijdragen om den drukval van het diepe grondwater aan den zeekant bijzonder groot te maken. Gedurende den vloed is de afstrooming echter ook bijzonder gering, en alles te zamen genomen zal aan den kant van het polderland de afvloeiing van het water uit de duinen toch niet veel minder aanzienlijk zijn dan die naar de zee.

Laten wij dit ingewikkeld proces, ter beoordeeling waarvan nog weinig gegevens ten dienste staan, thans rusten, om het gedrag van het zeewater op grooteren afstand van de kust na te gaan. Dat de bodem van ons laagland tot op grooten afstand van de zee met zeewater gedrenkt is valt niet te betwijfelen. Bij geen van de honderden gedurende de laatste tientallen jaren uitgevoerde boringen, mits diep genoeg voortgezet, bleef het bewijs daarvoor uit, in het naar gelang van omstandigheden verschillend diep, doch steeds optredend zouter worden van het grondwater, tot ver boven het gehalte van alle binnenwateren, met inbegrip der Zuiderzee. In en nabij de duinen moet men daarvoor veel dieper gaan om zeewater aan te treffen dan in de polders, en in de hoogere in den regel dieper dan in de lagere polders. Aan het Brouwerskolkje had bij 72 M. ÷ A.P. diepte het welwater, gelijk dat in tot 54 M. ÷ A.P. diepe putten der Haarlemsche waterleiding, zoowel als dat van 80 M ÷ A.P. in het duin te Elswout, geen hooger chloorgehalte dan oppervlakkig duinwater, en ook in den Rieker polder is het bij meer dan 50 M. ÷ A.P.

even arm aan chloor als duinwater. Bij het Huis de Vraag, aan den noordoostelijken hoek van den Rieker polder, heeft het op 32.5 M. ÷ A.P. 34 mG., op 46.5 M. ÷ A.P. nog slechts 81 mG. chloor per Liter en bij „het Kalfje", aan den Amstel, ten zuiden van Amsterdam, had men op 31 M. ÷ A.P. water met slechts 47 mG. chloor per Liter aangetroffen. Te Purmerend, gelegen in ondiepe polders, met zomerpeilen van 1.25 tot 1.60 M. ÷ A.P., doch omringd door de diepe Purmer- (Z.P. ÷ 4.47 M.), Beemster- (Z. P. ÷ 4.00 M.) en Wijdewormer- (Z.P. ÷ 4.50 M.) polder, heeft het van 50 M. ÷ A.P. opwellende water slechts een chloorgehalte van 43 mG. per Liter. Dat van Schermerhorn, in ondiepe polders tusschen de diepe Beemster- en Schermer polders, bevat bij 76 M. ÷ A.P. diepte 170 mG. chloor per Liter. Terwijl in deze diepe polders het grondwater, bij 30 M. ÷ A.P. en zelfs hooger, in het algemeen brak is had het een chloorgehalte van slechts 192 mG. per L. in den Purmer polder, op ongeveer 1 K.M. afstand van den ringdijk, in de richting van Purmerend, aan den Westerweg en 600 M. ten noorden van de kerk. Even zoet diep grondwater treft men ook aan in den zuidoostelijken hoek van den Beemster polder, tegenover Purmerend.

In het algemeen is ten westen van den Haarlemmermeer polder het grondwater in putten, welker diepte 30 M. niet aanzienlijk overtreft even zoet als duinwater, ook te Heemstede en te Hillegom en in de ondiepe polders bij Haarlem. In den Schooter Veenpolder (Z.P. ÷ 0.90 M.), ten noorden van Haarlem en op 2 K.M. afstand van de duinen en 3 K.M. van den Haarlemmermeer polder, is bij 30 M. diepte het zoutgehalte reeds het dubbele tot het viervoudige van dat van duinwater. Wegens de zooveel nadere ligging bij de duinen is hier namelijk de verticale beweging gericht van onder naar boven, en het opstijgende water brengt zout mede. Op groote diepte neemt er algemeen het chloorgehalte belangrijk toe. Nabij het station Vogelenzang, tusschen de Leidsche Vaart en den spoorweg, op 1600 M. afstand van den Haarlemmermeer polder, bedroeg het, op 88 M. ÷ A.P. diepte, 184.6 mG. per Liter, terwijl het aldaar op 25 M. ÷ slechts 35.5 mG. per Liter was. Bij den huize Bennebroek, op 650 M. afstand van den Haarlemmermeer polder had het op 47 M. ÷ A.P. diepte een gehalte van 99.4 en op 89 M. van 245 mG. chloor per Liter, en op Meer en Berg, onder Heemstede, bij slechts 300 M. afstand van dien polder, op 32 M. ÷ A.P. reeds 230 mG. Voorbeelden van het zouter worden van het grondwater op groote diepte, en wel op des te hooger niveau naarmate men meer de diepe polders nadert, zijn overigens legio voorhanden. Welbekend is het, dat tengevolge van oppervlakkige afvloeiing van grondwater uit de duinen de wa-

teren van het naburige laagland, tot op wel een paar kilometer afstand, zoet kunnen zijn. Aanzienlijker en op grooteren afstand merkbaar is evenwel die afvloeiing in de diepte. Bij het stoomgemaaltje in de Meerweiden bij Velsen, op ruim $^1/_2$K.M. afstand van het duin, had het grondwater op 28 M. onder A.P. 30.5 en op 44 M. onder A.P. 65.4 mG. chloor en zelfs nog 1 K.M. verder oostelijk, in het fort in den westelijken hoek van den Zuidwijkermeer polder (Z. P. ÷ 2.40 M.) op 34 M. ÷ A.P. slechts 60, op 45 M. ÷ A.P. daarentegen 603 mG. chloor per Liter. In de duinen zelf schijnt eerst bij 150 M. onder A.P. het grondwater brak te worden.

Van bijzondere beteekenis is het, dat, gelijk boven reeds gezegd is, het zout worden van het grondwater in de diepe polders op veel hooger niveau geschiedt. Aldus voerde het grondwater in een put in den Haarlemmermeer polder, te Eertdenkoning, slechts 300 M. binnen den polder gelegen, bij 26 M. ÷ A.P. reeds 367 mG. chloor per Liter. En een diergelijken toestand treft men daar algemeen aan. Dat dit hooger zoutgehalte in het algemeen niet te wijten is aan van boven ingedrongen boezemwater wordt bewezen door het feit, dat ondiepe polders op vele plaatsen, tot aanmerkelijke diepte, even volmaakt zoet water hebben als de duinen, terwijl men toch kan aantoonen dat er met deze geen verband bestaat, en in de tweede plaats, dat men in die polders gelijk daarbuiten, doch reeds op hooger niveau, het water naar beneden een hooger zoutgehalte ziet krijgen. Te Hoofddorp was het chloorgehalte op 18.5 M. ÷ A.P. 202 mG., op 28 M. ÷ A.P. 260 mG. en op 38 M. ÷ A.P. 993 mG. Bij zoo snelle toeneming als in die laatste 10 M. mag men op weinig grooter diepte wel volmaakt zeewater verwachten.

Dat het zeewater en het zoetwater in den bodem onzer zeeprovinciën in een dergelijken evenwichtstoestand verkeeren als door Badon Ghyben en Herzberg is aangegeven,[1]) hoewel zeer gewijzigd, in het algemeen en in het bijzondere, door de algemeene bodemgesteldheid met haar locale afwijkingen, valt niet te betwijfelen. Vrees voor het van onder opkomen van zeewater in een deel van het duin waarin men tot zeeniveau het grondwater zou hebben doen dalen behoeft evenwel, reeds op grond van de omstandigheid, dat

[1]) W. Badon Ghyben in: Tijdschrift van het Kon. Instituut van Ingenieurs. 1889, p. 21; Herzberg in: Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. 1901, p. 815 s.q.q. Ik reken mij gelukkig op deze vergeten verdienste van een onzer genie-officieren in voordrachten, gesprekken en correspondentie gewezen te hebben, o. a. de heeren C. E. P. Ribbius en R. d'Andrimont, die nu ook in hunne publicaties aan onzen landgenoot de hem toekomende eer gegeven hebben.

sommige polders sedert eeuwen daar beneden liggen en nog tot groote diepte zoet water bezitten, en dat zelfs van de diepste polders de bovengrond nog verscheiden tientallen van meters diep veel meer met zoet- dan met zoutwater gedrenkt is, niet te bestaan.

Merkwaardig is het nu evenwel, dat te Hoofddorp, ofschoon midden in den Haarlemmermeer polder, het diepe grondwater toch minder zout is dan te Eertdenkoning, nabij den rand van den polder, en vooral dan enkele kilometers ten noordwesten van Hoofddorp zooals op de boerderij Mentz, waar een vermoedelijk even diepe welput water levert met 653 m.G. chloor per Liter, d.i. een twee en een half maal zoo hoog gehalte als te Hoofddorp. Verschillen in de bodemgesteldheid zijn klaarblijkelijk de oorzaak van deze verschillen in het zoutgehalte van het water. Terwijl namelijk te Hoofddorp de bovengrond rijk is aan klei, is dat volstrekt niet het geval in de genoemde andere localiteit en nog meer noordwestelijk, tot Heemstede. Zoover ik het heb kunnen nagaan geeft algemeen een meer zandige bodem aanleiding tot verzouting van het grondwater, hetzij dit geschiedt van beneden (waar, zooals in de diepe polders het geval is, vertikale beweging bestaat in de richting naar boven) of van boven (waar de vertikale beweging naar beneden gericht is). Rijkdom aan klei daarentegen vertraagt de vertikale beweging, hoe ook hare richting zij, en vergemakkelijkt horizontale beweging. Aldus vindt men in het noordelijk gedeelte van den Watergraafsmeer polder, waar de ondergrond zeer rijk is aan klei, bij ongeveer 40 M. ÷ A.P. slechts 260 mG. Cl. per Liter water, daarentegen in het zuidelijk gedeelte, bij den Omval, op ongeveer 21 M. ÷ A.P. reeds 811 mG. Naar dien kant en naar het westen ontbreken, zooals uit de boringen aan het Weesper tolhek, het Kalfje, het Huis de Vraag gebleken is, de in het noorden, ook onder Amsterdam en ten oosten van Amsterdam, gelijk in het noordelijk deel van genoemden polder voorhanden diepe kleibanken bijna geheel. In den Wijden Wormer polder heeft een gedeelte met zeer zandigen bodem bijzonder zout diep grondwater. Evenzoo is ook het hooge zoutgehalte der Wilhelminabron, ten zuiden van Halfweg, (3011 mG. chloor per Liter water) te verklaren. Door een grooter kleigehalte van den bodem boven den watervang is het ook wel te verklaren, dat midden in den Haarlemmermeer polder, te Adolfshoeve, op 34 M. ÷ A.P. slechts 191.5 mG. chloor per Liter in het grondwater wordt gevonden. De waargenomen stijghoogte leert, dat men daar aan horizontale gemeenschap met de hoogere polders ten noordoosten te denken heeft.

In de ondiepe polders kan, wegens de richting naar beneden van de vertikale beweging, ook boezemwater aanleiding geven tot ver-

zouting van het diepe grondwater, wanneer plaatselijk de kleiontwikkeling in den bovengrond minder is, en omgekeerd. Zoo was het mij mogelijk uit het geringer chloorgehalte in eenige putten van den Rieker polder te midden van andere met iets meer chloor te voorzien, dat daar de kleilaag in den bovengrond dikker moest zijn, zooals ook inderdaad bleek het geval te zijn.

Het hoog zoutgehalte van het diepe grondwater te Abcoude (206 mG. chloor, bij vermoedelijk 25 M. ÷ A.P.; vroeger had men op 60 M. ÷ A.P. gevonden 5180 mG. Cl per Liter), en evenzoo van dat bij den Oudezijdschen Watermolen, op 25 M. ÷ A.P. (333 mG.), van het fort aan de Winkel (752 mG.), het Weesper tolhek bij Diemerbrug, op 33 M. ÷ A.P. (1250 mG.), vindt nu ook gereedelijk zijn verklaring in het bijna geheel ontbreken van klei in den bovengrond en de hooge ligging van het grove zand.

Houdt men de beteekenis welke de verschillende hoogteligging der polders heeft voor de beweging van het grondwater wel in het oog en let men daarbij tevens op de onregelmatigheden in de verbreiding, de dikte en de betrekkelijke zuiverheid der kleiachtige banken, dan worden ook onregelmatigheden in de vertikale verdeeling en in de samenstelling van het water verklaarbaar. Vermenging met zoutrijker water, zoowel van boven als van beneden, kan daardoor immers in meer of mindere mate tegengegaan worden of bevorderd, en evenzoo het indringen van zoet water, en de verschillende mengsels kunnen zich dan al of niet, en hier in deze, ginds in gene richting horizontaal voortbewegen en verschillende niveaus bereiken.

Ter verklaring van het tusschen 35 en 50 M. ÷ A.P. aangetroffen zoet water bij de zoo dikwijls als bewijs voor groote ondergrondsche waterstroomen van verre herkomst aangevoerde oude boring te Sloten behoeft men die hypothetische stroomen waarlijk niet. Van de bovengenoemde putten in den Rieker polder liggen de meest westelijke slechts 800 M. ten oosten van die boring van 1887. De in de putten der militaire watervoorziening te Sloten waargenomen waterstanden zijn feitelijk alleen met geheel locale bewegingen, die gericht zijn van het polderland met een hoogeren bovendruk naar den dieperen polder, die een lageren bovendruk heeft, in overeenstemming te brengen. Het daar overal in de diepte, tot beneden 50 M. ÷ A.P., voorhanden zoete water kan slechts in die ondiepe polders zelf zijn oorsprong hebben. Reeds de ligging der oude boring van Sloten, aan een hoek van den ondiepen Rieker polder tusschen twee diepe polders, den H. M. polder en den Middelveldschen Akerpolder (Z.P. ÷ 4.20 M.), is een aanleiding tot de daarbij waargenomen onregelmatigheden in de vertikale waterverdeeling. En zoo is het ook in die bij Diemer-

brug, welke gelegen was aan den buitenkant van den noordelijken hoek van den diepen Bijlmermeer polder (Z.P. ÷ 4.20 M.). Bij omstreeks 250 M. ÷ A.P. werd daarin een iets mindere zoutrijkheid (minimum 1192 mG. per Liter) waargenomen, geen zoet water, zooals onlangs DARAPSKY beweerde. Overweegt men welke invloeden bij de waterverdeeling in onzen bodem in het spel zijn dan zal men al deze onregelmatigheden niet anders dan natuurlijk vinden.

Wel verklaarbaar, indien men de geologische gesteldheid van de plaats zelf en haar omgeving in aanmerking neemt, wordt dan ook bij Wijk-aan-Zee het voorkomen van zoet water tot 31 M. ÷ A.P. (47.8 mG. chloor) en het brak worden reeds op 50 M. ÷ A.P. (351 mG. chloor), zoowel als het voorhanden zijn van eene laag zoetwater tusschen zeewater in den bodem te IJmuiden.

Er blijft nu nog, bij deze bespreking van enkele hoofdtrekken der bewegingen van het grondwater in onze laaglanden, de vraag te beantwoorden hoe de ondiepe polders, welker vaarten en sloten, toch gelijk die van de overige, diepere, polders meestal met vrij brak water gevuld zijn, zelf hun zoet grondwater kunnen leveren.

Hierop valt in de eerste plaats te antwoorden, dat volstrekt niet alle oppervlaktewateren der polders brak zijn. Zelfs in den H. M. polder vond ik, ook in droge tijden, op eenige plaatsen zoet sloot- en zakwater, dat slechts 78, 60, 35.5 mG. chloor per Liter bevatte. Midden in de weilanden der polders gemaakte kuilen vullen zich, althans wanneer ze gemaakt worden na een niet absoluut drogen tijd, dikwijls met zoet water. Aldus bevatte in den Purmer polder, nabij den bovengenoemde diepen put, het zakwater den 13den Mei 1903 slechts 72.6 mG. chloor per Liter, terwijl het slootwater daarnaast 407 mG. had. Een na langdurige droogte midden in een weiland in den Rieker polder gegraven kuil van 2 M. diepte vulde zich tot ongeveer 0.4 M. onder het maaiveld met zakwater, dat per Liter 474 mG. chloor bevatte. Eene sloot daarnaast had 462 mG. chloor. Den dag na de zware nachtelijke regenbui van den 15den Juni jl. was het chloorgehalte in den kuil nog slechts 79 mG. per Liter, dat van de sloot 352 mG., den 22sten waren deze hoeveelheden, nadat het eenige dagen niet geregend had, 72 en 280 mG. Er had dus een sterke verzoeting, vooral van het zakwater, plaats en een langzaam nazakken uit het land. Ongetwijfeld zal het zakwater in onzen regentijd: winter, lente en herfst, er voortdurend geheel zoet worden gehouden.

Na weken lange droogte verzamelde zich in eenen bij Hoofddorp in den H. M. polder, midden in den Slaperdijk, op 250 M. ten zuidwesten van de Hoofdvaart, tot 0.40 M. beneden polderpeil onlangs door de Genie gegraven kuil zakwater, dat per Liter niet meer dan

102 mG. chloor bevatte. Toch ligt deze dijk over zijn geheele lengte tusschen twee, slechts ongeveer 40 M. van elkander gelegen, 10 tot 15 M. breede kanalen, welke steeds 1 tot 1.5 M. diep met brak water gevuld zijn. Tegenover dien kuil had hun water toen een chloorgehalte van 511 mG. per Liter. Het zakwater in den kuil had een 0.11 M. hoogeren stand dan dat in de kanalen en deze stonden nu nog wel aanmerkelijk hooger dan ze de laatste maand geweest waren. Wat dan te denken van het zakwater der ondiepe polders in het regenseizoen, waar het landoppervlak ten minste 25 maal grooter is dan het wateroppervlak!

De bovenkant van het grondwater is in een regenseizoen belangrijk hooger dan het naburige slootwater, en er heeft dientengevolge inzijging plaats van het zoete en veel minder van het brakke water, welks oppervlak immers ook slechts een onbeduidend deel van dat van het zakwater in de weilanden vormt. Het boezemwater kan aldus het zoete zakwater slecht weinig verzouten. In een droog seizoen droogt het land uit, er moet water worden ingelaten, en brak water gaat dan den bodem drenken; maar wegens de sterke verdamping dringt slechts weinig daarvan naar beneden. Men weet immers reeds lang, door lysimeter-waarnemingen, dat hoofdzakelijk in de koude jaargetijden het water in de grond zakt.

En zoo meen ik dus, dat tal van verschijnselen er op wijzen, dat het zoete grondwater, ook in onze polders, te danken is aan den in het regenseizoen ter plaatse of op betrekkelijk geringen afstand gevallen neerslag.

Dat in den bodem onder de duinen, de geestgronden en eenige minder diepe polders van het bij oppervlakkige beschouwing daarin schijnbaar zoo misdeelde vaste land der provinciën Noord- en Zuid-Holland, met twee vijfde der bevolking van ons land, een voldoende hoeveelheid drinkwater ter beschikking is en blijft, behoeft, wanneer men de hier medegedeelde feiten beschouwt in verband met andere feiten betreffende de hoeveelheden van het water dat van den regenval in den grond dringt, geen nader betoog. En dat het diepe grondwater in het grove zand zich met meer dan voldoende snelheid bewegen kan om het gemakkelijk in groote hoeveelheden daaraan te kunnen onttrekken, tal van feiten bewijzen het. Hier zij slechts het eene genoemd van de papierfabriek te Velsen, welker 6 putten, een oppervlak van 0.85 H.A. omsluitend, per etmaal gemiddeld 2200 M^3 zoet water leveren, of bijna evenveel als de stad Haarlem aan duinwater noodig heeft en ongeveer een tiende der hoeveelheid duinwater die Amsterdam gedurende de laatste jaren verbruikte. En op een enkele uitzondering na, waarbij de ligging al te ongunstig is, leveren

deze putten water, dat nog geen teekenen vertoont van een wegens te trage horizontale beweging aanstaande verzouting. Integendeel is dat van den oudsten, ruim 6 jaar geleden in gebruik genomen put nog iets zoeter geworden.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N°. 85 uit het Natuurkundig laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en W. HEUSE. *„Over het meten van zeer lage temperaturen. V. De uitzettings-coefficient van Jena- en Thuringer-glas tusschen* + 16° — 182°.

§ 1. Daar bij de meting van zeer lage temperaturen te Leiden de waterstof-thermometer (zie Med. n°. 27, Mei '96) tot grondslag genomen is, was het voor het bereiken van de overigens te verkrijgen graad van nauwkeurigheid (verg. Med. n°. 60, Juni '00) noodzakelijk de uitzettings-coefficient van het Jena-glas 16^{III} tot op nagenoeg 1°/₀ nauwkeurig te kennen. Wij hebben derhalve de twee coefficienten van de als kwadratisch aangenomen formule voor de lineaire uitzetting van dit glas beneden 0° bepaald. Tegelijkertijd hebben wij geheel onder dezelfde omstandigheden hetzelfde onderzoek verricht voor het Thuringer-glas, waaruit de in Med. n°. 50, Juni '99, 69, Maart '01 en 70, Mei '01, behandelde piëzometers vervaardigd zijn, ten einde ook aan de met behulp van deze verkregen uitkomsten de correctie voor de uitzetting aan te kunnen brengen.

Reeds geruimen tijd geleden hebben wij metingen over de uitzettingscoëfficiënten gedaan, die o.a. ook op platina betrekking hadden waarvan de uitzettingscoëfficiënt bekend moest zijn om uit de in Med. n°. 77 besproken metingen de verandering van den galvanischen weerstand van dit metaal bij lage temperaturen af te leiden. Doch eerst de uitkomsten, die wij in den laatsten tijd voor de beide bovengenoemde glassoorten verkregen, schenen ons van genoegzaam belang om te worden gepubliceerd, terwijl ook met de eindreductie van de straks genoemde waarnemingen is gewacht tot de nu bereikte zekerheid was verkregen. De metingen over platina moeten nog worden herhaald.

Al is het veld van metingen bij lage temperatuur nog zoo goed als niet ontgonnen, zoo achten wij op dit gebied toch voorloopige en benaderde cijfers van weinig waarde. In de meeste gevallen kan men door extrapolatie reeds dergelijke benaderde waarden vinden en kunnen dus alleen bepalingen, nauwkeurig genoeg om over het al of niet geoorloofde eener dergelijke extrapolatie te oordeelen, tot vermeer-

dering van onze kennis bijdragen. Wat de uitzettingscoëfficiënt betreft hebben wij ons eene nauwkeurigheid van minstens $\frac{1}{200}$ tot eisch gesteld.

Voor het onderzoek van de uitzetting bij lage temperatuur in het algemeen, zal het noodig zijn eenerzijds de lineaire uitzettingscoëfficient van vaste stoffen, anderzijds de absolute uitzettingscoëfficient van stoffen, die tot eene lage temperatuur vloeibaar blijven, zooals bijv. pentaan, langs hydrostatischen weg op de wijze van REGNAULT te bepalen. De schijnbare uitzettingscoëfficiënt van de gekozen vloeistof kan dan een controle leveren en het uitgangspunt voor verdere metingen worden. Van dit programma levert het thans medegedeelde onderzoek tevens met een, zoo ook al niet groote dan toch vooreerst wel voldoende, nauwkeurigheid het eerste deel, de bepaling van de lineaire uitzetting van glas. Uit de beschrijving onzer metingen zal blijken, dat men met nagenoeg dezelfde hulpmiddelen en ongeveer op dezelfde wijze ook de absolute uitzettingscoëfficiënt van pentaan zou kunnen vinden.

§ 2. Wij hebben de twee gezochte coëfficiënten a en b in de formule van de lineaire uitzettingscoëfficiënt $L = L_0 (1 + at + bt^2)$ voor beide glassoorten bepaald door bij gewone temperatuur, bij ongeveer $-90°$ en bij ongeveer $-180°$ gelijktijdig de lengte van staven van de onderzochte stoffen direct te meten.

De staven werden aan de beide uiteinden uitgetrokken tot een zoo fijne punt, dat daarop kon worden ingesteld. De benedeneinden van beide staven staken door den bodem van een verticaal gesteld cylindrisch, met vloeibaar gemaakt gas van de gewenschte temperatuur gevuld, bad naar buiten; de boveneinden staken boven het open bad uit. Er werd voor gezorgd dat de spitse uiteinden zich nagenoeg op de temperatuur van de omgeving bevonden en dat zich tusschen de spitsen en de objectieven van de aflezingsmicroscopen enkel lucht van de gewone temperatuur bevond. De lengte kon derhalve worden gemeten met een tot verticalen comparateur ingerichten kathetometer. Levert de gekozen opstelling der staven voor de meting van de lengte groot gemak op, zij gaat noodzakelijk gepaard met een verschil in temperatuur van de uiteinden en het midden van de staaf. Om hiermede rekening te houden werd gebruik gemaakt van het in Med. N° 83 voor het bepalen van de correctie langs den piëzometer- of thermometersteel aangegeven beginsel, en de weerstand van gelijkmatig om de staaf gewonden platinadraad van gelijke doorsnede gemeten.

Deze methode, die in § 4 nader wordt nagegaan, berust daarop, dat de weerstandsverandering van den gelijkmatig om de staaf ge-

wonden draad nagenoeg evenredig is met de gemiddelde temperatuursverandering van de staaf.

Na dit algemeen overzicht kunnen wij nu tot de behandeling van eenige details overgaan.

1°. *De glasstaven* waren ongeveer 1 M. hoog en 5 mM. dik [1]). Een platinadraad van 0.1 mM. diameter was spiraalvormig om de staven gewonden en aan de messingbandjes (met schroefjes aangeklemd) *A*, *B*, *C*, *D*, Zie Pl. I fig. 1 gesoldeerd.

Tusschen *B* en *C* het deel dat geheel in vloeibaar gemaakt gas gedompeld is bevonden zich 140 windingen op een onderlingen afstand van circa 0,5 cM., tusschen *A* en *B* en *C* en *D* waar de temperatuur sterk verandert 25 en 40 windingen op een afstand van 0.25. Er was voor gezorgd, dat tusschen *A* en *B*, *B* en *C* en *C* en *D* de afstand der windingen steeds dezelfde was. Bij *A*, *B*, *C* en *D* zijn telkens twee circa 15 cM. lange 0.5 mM. dikke platinadraden *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* en *h* aangesoldeerd, die verder met koperdraden worden verbonden. Om fouten in de isolatie te ontgaan werd de spiraal in schellak gelegd en om beschadiging te voorkomen met een laag zijdepapier omgeven. De deelen tusschen *A* en *B* en *C* en *D* werden om de verdeeling van de temperaturen langs de staaf zoo gelijkmatig mogelijk te maken omwoeld met een 0.25 cM. dikke laag van schrijfpapier samengeplakt met vischlijm, dat tegen de inwerking van vloeibaar stikstofoxydule en van vloeibare zuurstof bestand is. Om de bij afkoeling noodige bewegelijkheid te verkrijgen wordt het papier alleen aan de boven- en benedenkant samengeplakt.

2°. *Cylindrische vacuummantel.* Het bad van vloeibaar gas bevindt zich in een buisvormig vacuumglas. Gewoonlijk zijn vacuumglazen zoo geblazen, dat de afgekoelde en niet afgekoelde wand slechts langs een enkelen rand samenhangen. Wil men gelegenheid geven om uit den bodem van een vacuumglas vloeistof af te tappen, zoo worden binnen- en buitenbodem door een spiraalbuisje verbonden. Wat wij noodig hadden was iets geheel anders. Het was een aan beide zijden open buis met dubbelen wand, waarin aan de eene zijde een stop kon worden geplaatst. Wordt zulk een cylindrische vacuummantel vervaardigd door eenvoudig buiten- en binnenwand samen te blazen zoo moet hij bij afkoeling door het verschil van uitzetting van binnen- en buitenwand noodzakelijk springen. Het bleek ook niet mogelijk den buitenwand door inlassschen van bolvormige stukken (zie onderstaande fig. 1) voldoende elastisch te maken. Daarom is in den buitenwand een

[1]) Bij het onderzoek van platina was een platinabuis voorzien met glazen uiteinden geheel gelijk aan die van de hier beschreven staven.

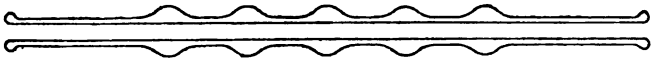


Fig. 1.

platte veerende doos V_1 (zie de Plaat I) van messing ingelascht, die samendrukking of uitrekking over 2 mM. verdraagt. Deze doos wordt aan het glas van den buitenwand nadat dit geplatineerd en verkoperd is bij V_2 gesoldeerd, terwijl de zoo verkregen vacuumbuis verder op de gewone wijze verzilverd en behandeld wordt. Alleen het bovenste gedeelte was niet verzilverd, om de vloeistofspiegel te kunnen zien. Dergelijke buizen met veerenden buitenwand bleken voor het beoogde doel geschikt en zullen ook bij de oplossing van verschillende andere vraagstukken toepassing kunnen vinden. Hoe licht overigens bij proeven als de onze spanningen worden opgewekt, die glazen toestellen doen springen, bleek toen wij de kurk K met welke de buisvormige vacuummantel van onderen gesloten werd, daar tot zekere diepte ingestoken hadden. Bij het inschenken van vloeibare zuurstof werd de caoutchoucstop reeds hard toen hij nog niet geheel op de temperatuur van de vloeibare zuurstof gekomen was, die de glaswand onmiddellijk boven de stop reeds had aangenomen en sprong de benedenrand af. Wij hebben dus later de afsluiting meer elastisch gemaakt (zie H Pl. I, fig 2) door tusschen de buis en de stop een hulsel in te lasschen bestaande uit eenige lagen van aan de randen op elkaar geplakte strooken schrijfpapier. De op deze wijze verkregen sluiting was ook volkomen dicht, wat bepaald noodig is, daar anders de door gelekte vloeistof als koude dampstraal langs de staafuiteinden naar beneden loopt, en de regelmatige temperatuurverdeeling, ontstaande doordat de spitsen door blazen droog gehouden worden, verstoord wordt. Wat de bovenspitsen betreft, zoo zijn deze zijdelings gesteund, doch zoo dat daarbij geen spanningen in de lengte worden uitgeoefend. Zij zijn beschermd tegen afkoeling door den uit het bad opstijgenden nevel van damp. Uit voor- en zijaanzicht van het bovenstuk in fig. 1 is voldoende te zien hoe deze bescherming met behulp van papier verkregen wordt, tevens is daarop den weg na te gaan, die de over den bovenrand van het bad stroomende damp door kokers van bordpapier volgt. Vooral in het begin is het van voordeel, dat op deze wijze de benedenrand van de vacuummantel ook aan de buitenkant wordt afgekoeld. De koude dampen en afgekoelde lucht worden door verschillende papieren schermen en goten zoo weggeleid, dat zij niet in de buurt van den kathetometer en de aflezingsschaal komen en tusschen deze beide en de spitsen zich steeds lucht van de gewone temperatuur bevindt. Door een opening in de kurk, die de

glasstaven boven steunt, giet men het vloeibaar gemaakte gas eerst druppelsgewijs en verder voorzichtig bij kleine hoeveelheden in het bad. Wanneer dit eenmaal gevuld is wordt voortdurend door een helper bij geschonken zoodat de vloeistofspiegel op dezelfde hoogte blijft. Gebruikt werden vloeibare zuurstof en vloeibaar stikstofoxydule verkregen als beschreven in Meded. no. 14 Dec. '94 en no. 51 Sept. '99. In beide gevallen was gezorgd voor groote zuiverheid, zoodat de temperatuur van het bad met den tijd niet veranderde. Wel is waar is de temperatuur beneden en boven in het bad niet dezelfde, doch dit levert geen bezwaar op, daar de voor de berekeningen noodige gemiddelde temperatuur door de weerstand van den platinadraad wordt aangegeven.

3°. *De comparateur (kathetometer en afleesschaal).* Gebruikt werd de kathetometer en afleesschaal, die in Med. N° 60 Juni '00 is besproken. De afleesschaal was bijzonder zorgvuldig met wol en samengeplakt papier omwikkeld ten einde hem tegen temperatuursverandering te beschermen, twee symmetrisch geplaatste in $^1/_{20}$° verdeelde thermometers wijzen de temperatuur beneden en boven aan, de kamertemperatuur werd zoo constant mogelijk gehouden. De kijkers waren voorzien met de comparateurobjectieven, die gediend hadden bij de metingen over de wrijving van vloeibaar chloormethyl Med. N° 2 (Febr. '91) en die het mogelijk maken op een afstand van 10 cM. in te stellen. Een omwenteling van de in 100 deelen verdeelde trommel van de oculairmicrometerschroeven (verg. Med. No. 60 § 15) kwam overeen met 60 μ resp. 70 μ. De waterpassen op de kijkers waren zorgvuldig gecalibreerd; bij de door ons gebruikte afstanden van kijker en voorwerp kwam een schaaldeel van het waterpas overeen met 4 μ of 6 μ. De onzekerheid van aflezen was minder dan 0,2 schaaldeel of 1 μ. Na elk instellen werd 30″ gewacht. Door voorafgaande metingen was gebleken, dat dit voldoende was om de gewenschte evenwichtsstand te verkrijgen. Het gezichtsveld der kijkers werd op gelijkmatigheid onderzocht door 't uitmeten van een in $^1/_5$ mm. verdeelde schaal. Er kon geen afwijking gevonden worden.

4°. *Weerstandsmeting.* De dubbele toeleidingsdraden a, b c, d enz. aan elk der uiteinden van elken meetdraad, AB enz. zie Pl. I voerende naar een achttal kwikbakjes voor elke staaf, die twee aan twee met de toeleidingsdraden naar de vertakkingspunten van de brug van Wheatstone kunnen worden verbonden, maken het mogelijk door de opvolgende meting van

$$w_1 = a + AB + b$$
$$w_2 = c + AB + d$$
$$w_3 = a + b + c + d$$

de weerstand

$$w_t = \frac{w_1 + w_2 - w_3}{2}$$

van de draad AB te bepalen. De galvanometer (met schaalaflezing volgens Med. N° 25 April '96) had een weerstand van 6 Ohm en een gevoeligheid 2,5 10^{-7}. Thermoelectrische krachten zijn in den keten van koperen toeleidingsdraden, platina toeleidingsdraden en platina meetdraad niet te vermijden, zij waren echter klein en standvastig genoeg om te kunnen worden geëlimineerd.

§ 3. *Overzicht van eene bepaling.* Eene geheele bepaling omvat eene instelling op de spitsen der glasstaven, eene projectie van deze instellingen op den standaardmeter en het aflezen der thermometers, verder de verschillende instellingen tot het bepalen van den weerstand tusschen A en B, B en C, en C en D.

In de volgende tabel zijn voor eene lengtebepaling van de Jenaglasstaaf in vloeibare zuurstof al de instellingen opgenomen. Kolom A geeft de aflezingen op de micrometertrommels, kolom B die op de waterpassen, kolom C de naastbijgelegen deelstrepen op den standaardmeter, D en E de micrometertrommel en waterpasaflezingen, kolom F de thermometeraflezingen.

TABEL I. JENAGLAS.

25/5 03	A	B	C	D	E	F
1430						
Spits beneden	27.82	6.1				16.74
Millimeter			116 117	34 23 20.07	5 2 5 1	
Spits boven	19.44	6.1				16.70
Millimeter			1127 1128	33 33 17.14	5.8 5.8	
Spits beneden	27.83	6 0				16.54
Spits boven	19.47	6.0				16.80
1445						

De aflezingen op de micrometertrommel werden nu gereduceerd op eene zekere instelling van het waterpas; de thermometeraflezingen werden gecorrigeerd. Dan verkrijgen wij de volgende tabel.

TABEL II. JENAGLAS.

25/5 '03	A	B	C	D
1h30				
Spits beneden	27.81			16.37
Millimeter		116 117	34.30 20 15	
Spits boven	19.43			16 63
Millimeter		1127 1128	33 35 17.16	
Spits beneden	27 83			16.47
Spits boven	19 47			16.73
1h45				
	Spits beneden		116.458	
	„ boven		1127.859	
	tijd $1^h37',5$	Lengte	1011.401	

De methode, gebruikt voor de weerstandsbepaling, biedt niets nieuws. Wij geven dus alleen het eindresultaat afgeleid uit de verschillende verrichte metingen en gereduceerd op denzelfden tijd:

TABEL III. JENAGLASSTAAF.

	$t°$	0°
w_{AB}	5.055	6.531
w_{BC}	9.011	34.193
w_{CD}	4.609	10.408

Voor de berekening der temperatuur hebben wij gebruik gemaakt van de volgende voorloopige formule verkregen door de metingen behandeld in Meded. n°. 77 met platinadraad van dezelfde soort als door ons werd gebruikt:

$$w_t = w_0 (1 + 0{,}003864\, t - 0{,}0_6 103\, t^2)$$

dus $$t_{BC} = -181{,}77°.$$

De berekening der temperaturen van de uiteinden der staven uit de waarden w_{AB} en w_{CD} wordt in § 4 besproken.

De volgende tabellen geven de eindresultaten van alle bepalingen. Als normaallengte is genomen de lengte van den standaardmeter

bij 16°. De waarden voor de staaflengten, gereduceerd op deze normale, geeft kolom *E*. Voor de waarde van den uitzettingscoëfficiënt van messing tusschen 16° en 17° brachten wij $17{,}8.10^{-6}$ in rekening. De beteekenis van kolom *I* die op de uiteinden betrekking heeft wordt in § 4 besproken.

TABEL IV. JENAGLAS.

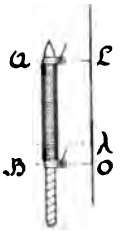
A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*
Dat.	Midden-tijd.	*T*-stand	L_T	$L_{(16°)}$	W_t	W_0	ϱ	λ
20 V.	4h10	15.58	1012.594	1012.587	boven 6.9025	6.531		
		.63	.595	.588	midden 36.275	34.193	15.84	
		.69	.593	.587	beneden 10.898	10.408		
22 V.	3h15	17.74	1011.834	1011.865	boven 5.343	6.531		4.0
		17.82	.836	.868	midden 22 393	34 193	- 87.26	
		18.00	.844	.880	beneden 7.216	10.408		79.2
22 V.	5h20	18.32	1011.827	1011.868	boven 5.245	6.531		8.39
		18.41	.815	.858	midden 22.393	34.193	- 87.26	
					beneden 7.151	10.408		84.4
23 V.	1h15	16.68	1012.567	1012.579	boven 6.915	6 531		
		16.68	.573	585	midden 36.329	34.193	16.25	
					beneden 10.963	10.408		
25 V.	12h10	16.08	1011.408	1011.409	boven 5.055	6.531		-19.2
		.13	.411	.413	midden 9.011	34.193	-181.77	
		.17	.406	.409	beneden 4.609	10.408		52
25 V.	1h15	16.38	1011.407	1011.414	boven 4.920	6.531		-16.0
		.55	.401	.411	midden 9.016	34.193	-181.74	
					beneden 4.578	10.408		53
26 V.	3h10	17.30	1012.565	1012.588	boven 6 943	6.531		
		.49	.567	.594	midden 36.364	34.193	16.00	
					beneden 10.896	10.408		

TABEL V. THÜRINGER GLAS.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*
20 V.	2h45	15.12	1013.107	1013.091	boven 6.707	6.363		
		.44	.108	.098	midden 36.773	34.77	14.98	
					beneden 10.447	9.92		
22 V.	12h30	17.08	1012.244	1012.263	boven 4 827	6.363		25
		.33	.238	.262	midden 22.778	34.77	-87.21	
		.37	.239	.263	beneden 6.748	9.92		82
		.35	.240	.264				
23 V.	11h40	16.68	1013 086	1013.098	boven 6.756	6.363		
		.68	.088	.100	midden 36.938	34.77	16.23	
					beneden 10.472	9.92		
25 V.	3h20	17.04	1011.744	1011.763	boven 4.045	6.363		2.1
		.12	.748	.768	midden 9.192	34.77	-181.58	
		.19	.740	.761	beneden 5.523	9.92		23
		.25	.738	.760				
26 V.	11h50	16 56	1013.095	1013.105	boven 6.700	6.363		
		.67	.098	.110	midden 36.836	34.77	15.46	
					beneden 10.423	9 92		

§ 4. *Discussie der metingen.* Gelijk reeds in § 2 opgemerkt is, mag de gemiddelde temperatuur van platinadraad, die om het deel *BC* der staven, hetwelk zich op de temperatuur van het bad bevindt gewonden is, met voldoende nauwkeurigheid gelijk gesteld worden aan de gemiddelde temperatuur van de staaf zelf, de temperatuurverschillen, of de lengte waarover zij zich uitstrekken zijn in dit deel zoo klein, dat alleen de gemiddelde temperatuur in aanmerking komt. Een nadere bespreking vordert echter het verband van de temperatuur van de uiteinden *AB* en *CD*, met de gemeten weerstand.

Fig. 2.



Stellen wij ons voor dat in nevenstaande fig. 2 de vloeistofspiegel ligt bij λ, en het overige deel van *AB* buiten de vloeistof uitsteekt. Wij mogen aannemen dat

over de lengte λ de staaf de temperatuur van het bad heeft. De weerstand van den draad tusschen B en λ is dan $\omega_t = \omega_0 (1 + pt + qt^2)$ waar t de temperatuur van het bad aangeeft.

Wij mogen aannemen dat A welke plek ijsvrij doch vochtig bleef ongeveer de temperatuur van 0° heeft. Verder ondersteilen wij, dat tusschen λ en L (fig. 2) het temperatuurverloop lineair is, m. a. w. de uitwendige warmtegeleiding tegen de inwendige van het glas verwaarloosd mag worden. Er is alle grond om aan te nemen, dat dit in eerste benadering het geval is, daar de glasstaaf stevig gewikkeld is in papier, waarvan de geleidbaarheid slechts $^1/_{100}$ van die van glas is. Dan is de weerstand van een draadelement tusschen λ en L, wdx, waarin $w = w_0 (1 + pt_x + qt_x^2)$ en de gezamenlijke weerstand $\int_{x=\lambda}^{x=L} wdx$.

Tusschen 0 en λ is verder $t_x = t_1$, tusschen λ en L is $t_x = t - \frac{t}{L-\lambda}(x-\lambda)$ en voor $x = L$, $t_x = 0$, zoodat

$$W_{AB} = W_{(AB)_0} \frac{\lambda}{L} (1 + pt + qt^2) +$$

$$+ \int_{x=\lambda}^{x=L} W_{(AB)_0} \frac{1}{L} \left[1 + p\left(t - \frac{t}{L-\lambda}(x-\lambda)\right) - q\left(t - \frac{t}{L-\lambda}(x-\lambda)\right)^2 \right] dx.$$

Hieruit kan λ, welke alleen onbekend is, worden opgelost. Door uitvoering van de berekening voor een der ongunstigste gevallen, de bovenspits van de staaf van Jenaglas in N_2O, vonden wij dat inplaats van de kwadratische vorm voor den weerstand bij onze berekening zonder bezwaar de lineaire kan worden in de plaats gesteld.

Wij vonden $\lambda = 8.4$ met de kwadratische $\lambda = 9.0$ met de lineaire formule. De daardoor ontstane onzekerheid van de lengtebepaling is minder dan 1 μ.

Om nu na te gaan welken invloed verschillende onderstellingen omtrent de verdeeling van temperatuur in de staaf hebben, is door ons nog uitgerekend tot welke verandering in de waargenomen lengte men zou komen, wanneer men aanneemt, dat inplaats van de door ons onderstelde temperatuurverdeeling deze andere bestond dat $t = -87°$ van af 0 tot λ' en 0° van af λ' tot L was. Het verschil bedroeg slechts 0.1 μ en ligt binnen de grenzen der nauwkeurigheid. Intusschen zou het eene nuttige controle zijn de uitzetting van een staaf met juist zulke uiteinden AB en CD met een verbindingsstuk BC van slechts weinig centimeters te meten.

Voor de toepassing van de in deze § behandelde methode ter bepaling van gemiddelde temperaturen in 't algemeen kan het noodig zijn het stuk van veranderlijke temperatuur AB in meerdere stukken te verdeelen, voor elk van welke afzonderlijk de weerstand van een daarom gewonden meetdraad zou moeten worden bepaald. In ons geval zou dit noodeloos meerdere samengesteldheid hebben gegegen.

§ 5. *Invloed van fouten.* Deze kan voldoende worden nagegaan met behulp van $a_{gem} = \frac{L_t - L_{t_1}}{L_t} \frac{1}{t - t_1}$

De nauwkeurigheid van de kathetometer-aflezing kan op 2μ gesteld worden (de geheele uitzetting bedraagt $1200\,\mu$). Dit geeft $da_{gem} = 10^{-8}$. Voor de gemiddelde temperatuur van de lengte BC blijft de fout zeker beneden 0,5°, waarmede $da_{gem} = 1.5\,10^{-8}$. zou overeenkomen; voor die van de uiteinden vonden wij 1 μ. Eene grootere onzekerheid dan $da_{gem} = 3.10^{-8}$ is dus niet aan te nemen. De verdeeling van deze fout over a en b is niet wel aan te geven, doch is op b de onzekerheid van de temperatuur-bepaling van betrekkelijk grooten invloed.

§ 6 *Einduitkomsten.* Voor de waargenomen lengten L_{N_2O} in stikstof oxydule en L_{Ox} in zuurstof gelden de beide vergelijkingen:

$$L_{N_2O} = \left[L_{BC} + \lambda_{Ns} + \lambda_{Ni}\right]_t \left(1 + a\,(t_N - t_1) + b\,(t_N - t_1)^2\right) +$$
$$+ \left[(L-\lambda)_{Ns} + (L-\lambda)_{Ni}\right]\left(1 + a\,\frac{t_N - t_1}{2} + b\,\frac{(t_N - t_1)^2}{4}\right) + L_4 + L_5$$
$$L_{Ox} = \left[L_{BC} + \lambda_{OXs} + \lambda_{OXi}\right]\left(1 + a\,(t_{OX} - t_1) + b\,(t_{OX} - t_1)^2\right) +$$
$$+ \left[(L-\lambda)_{OXs} + (L-\lambda)_{OXi}\right]\left(1 + a\,\frac{t_{OX} - t_1}{2} + b\,\frac{(t_{OX} - t_1)^2}{4}\right) + L_4 + L_5$$

waarbij aan t_{OX} werd aangebracht de kleine correctie, welke uit de negatieve waarde van λ voortvloeit, terwijl $L_{BC} = 840$ mM., $L_i = 97$ $L_s = 59$, $L_4 + L_5 = 16.587$ voor Jenaglas en $L_{BC} = 834$, $L_s = 60$, $L_i = 96$ $L_4 + L_5 = 23.095$ voor Thüringerglas was.

L_4 en L_5 werden gevonden door te stellen, dat de temperatuur 0° was.

Hieruit volgt voor

Jenaglas:

$$L_t = L_{16}\left(1 + a^1\,(t-16) + b^1\,(t-16)^2\right)$$
$$a' = 8.178.\quad 10^{-6}$$
$$b' = 0{,}00936.\,10^{-6}$$

H. KAMERLINGH ONNES en W. HEUSE: Over het meten van zeer lage temperaturen. V. De uitzettingscoëfficient van Jena- en Thuringerglas tusschen +16° en −182°.

Plaat I.

Fig. 1.

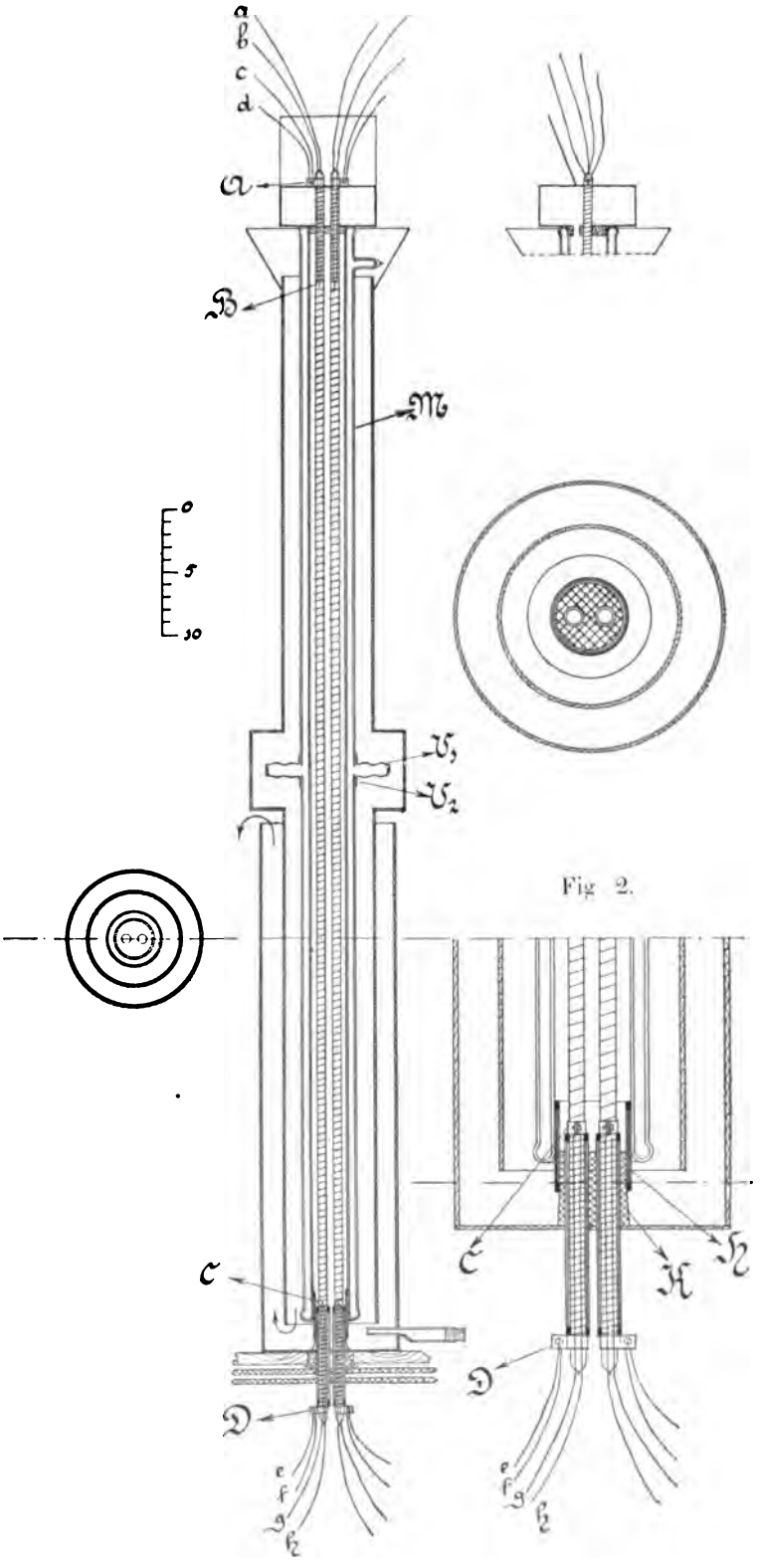


Fig. 2.

Thuringerglas:

$$L_t = L_{16}\left(1 + a'(t-16) + b'(t-16)^2\right)$$

$$a' = 9.69.\ 10^{-6}$$
$$b' = 0{,}0125.\ 10^{-6}$$

Hieruit werd gevonden L_0 en door een tweede analoge berekening:

$$L = L_0(1 + at + bt^2)$$
$$V = V_0(1 + k_1 t + k_2 t^2)$$

Jenaglas 16^{III} $\left\{\begin{array}{ll} \mathbf{a = 7.78.\ 10^{-6}} & \mathbf{b = 0.0090.\ 10^{-6}} \\ \mathbf{k_1 = 23.34.\ 10^{-6}} & \mathbf{k_2 = 0.0271.\ 10^{-6}} \end{array}\right.$

Thüringerglas (n°. 50) $\left\{\begin{array}{ll} \mathbf{a = 9.11\ 10^{-6}} & \mathbf{b = 0.120\ 10^{-6}} \\ \mathbf{k_1 = 27.33} & \mathbf{k_2 = 0.0360\ 10^{-6}} \end{array}\right.$

De voor Jenaglas gevonden waarde van b wijkt belangrijk af van die, welke door WIEBE en BÖTTCHER [1]) en vooral van die, welke later door THIESEN en SCHEEL [2]) zijn gevonden bij temperaturen tusschen 0° en 100°.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 86 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden H. KAMERLINGH ONNES en H. HAPPEL: „*De voorstelling van de continuiteit van den vloeibaren en gasvormigen toestand eenerzijds en de verschillende vaste aggregaatstoestanden anderzijds door het Entropie-volume-energie-vlak van* GIBBS".

§ 1. De bedoeling van het volgende onderzoek wordt het best in het licht gesteld door het verband er van met eenige vroegere mededeelingen (no. 66, 71, 74) van een van ons (H. K. O.) aan te geven. Gelijk deze toch komt het voort uit de overtuiging, dat het meer en meer noodig wordt de experimenteele gegevens over de toestandsvergelijking uit gemeenschappelijke gezichtspunten samen te vatten.

Het sluit zich in de eerste plaats aan bij het onderzoek (No. 66 [3])) over de gereduceerde η, ε, v (η = entropie, ε = energie v = volume) oppervlakken van GIBBS volgens de oorspronkelijke toestandsvergelijkingen van VAN DER WAALS.

De in No. 66 gegeven teekeningen doen in het oog springen hoe

[1]) WIEBE und BÖTTCHER. Z. f. Inst. k 10 pg 234. 1890.

[2]) THIESEN und SCHEEL, Wiss. Abt. der Ph. techn. Reichsanstalt. Bd. II S. 129. 1895.

[3]) KAMERLINGH ONNES, Die reducirten GIBBS'schen Flächen. Vol. jub. LORENTZ, Archiv. Néerl. Sér. II, T. V. p. 665—678. Leiden Comm. n°. 66.

op het beschouwde oppervlak van GIBBS door het verschuiven van de uit de zooeven genoemde toestandsvergelijking volgende, *onveranderlijke* isotherm *i* (zie nevenstaande fig. 1) van eenvoudigen vorm (verg. N°. 66, Pl. I en II) langs een leidlijn *l* een kam aan de zijde der kleine volumina ontstaat (fig. 2) (verg. No. 66, Pl. I, fig. 3).

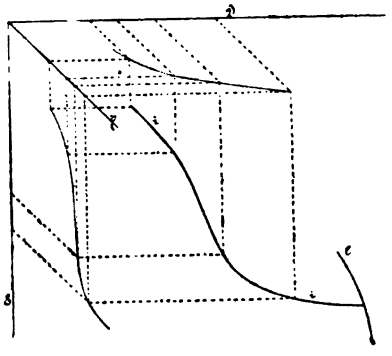


Fig. 1.

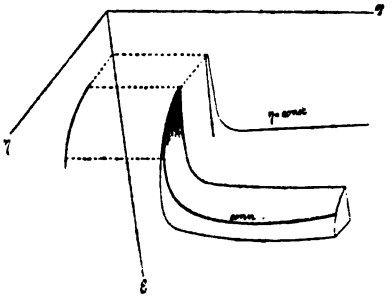


Fig. 2.

Deze kam, de vloeistofkam, draagt den vloeistoftak der connode van de vloeistofdampplooi; de isothermen loopen over dien kam van de dampzijde naar de vloeistofzijde en van hoogere naar lagere entropie (verg. No. 66, Pl. I, fig. 1). In de nabijheid van de kritische temperatuur loopt de kam, tot rug geworden, met breeden voet in het verder naar voren overal dubbel convexe oppervlak uit (verg. No. 66, Pl. I, fig. 3). Voor lagere gereduceerde temperaturen loopt de kam nagenoeg evenwijdig aan het $\eta\varepsilon$-vlak. Als projectie op dit vlak geeft de kamlijn eene kromme, langs welke de helling (*arctang* = absolute temperatuur T) naar negatieve waarden van de entropie afneemt (zie fig. 2). De projectie van eene doorsnede door den kam toont de groote verandering van helling in het $v\varepsilon$-vlak (*arctang* = druk p) bij eene kleine volumeverandering. Uit de overeenkomst in eigenschappen, wat uitzetting, samendrukking en specifieke warmte betreft, van vloeistoffen en vaste stoffen volgt onmiddellijk, dat de voorstelling in het η, ε, v coördinatenstelsel van de experimenteel gegeven toestanden, behoorende tot een der vaste aggregaatstoestanden van eene stof, op een dergelijken kam als de vloeistofkam en die van meerdere vaste toestanden op meerdere dergelijke kammen kunnen liggen. Zoolang wij ons uitsluitend tot het experimenteel gegevene bepalen, is van elk dier mogelijk te achten kammen slechts een smalle strook ter zijde van de kamlijn gegeven en vormen deze dus op zich zelf staande, niet met het damp- en vloeistofgebied samenhangende deelen van het geheele oppervlak van GIBBS voor de beschouwde stof.

De verschillende kammen zullen, wanneer wij hun bestaan voor een oogenblik aannemen, naar gelang van de dichtheid meer of minder geschoven zijn naar het nulpunt der v's en naar gelang van de smelt- of transformatiewarmte meer of minder naar het nulpunt der η's. Het verschil in specifieke warmte dier modificatiën zal door een verschillende kromming tot uitdrukking komen. Van de zijde der groote v's uit zal men verschillende achter elkaar geplaatste kammen zien, en wanneer wij ons eenvoudigheidshalve bepalen tot het geval van een enkelen vasten aggregaatstoestand zal men de hierbij behoorende kam bij lagere temperaturen achter de vloeistofkam zien oprijzen (zie fig. 3).

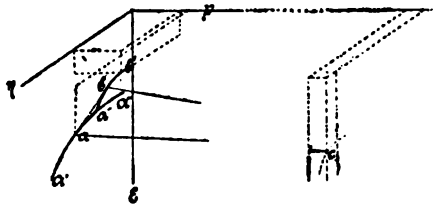


Fig. 3.

Om de coëxisteerende phasen uit het gebied a' a'' of uit het gebied b' met een dampphase uit het gebied c te vinden zal men het gemeenschappelijk raakvlak aan het gebogen oppervlak in c en den beschouwden kam hebben te leggen. Heeft men in c met een ijle gasphase te doen, zoo zullen die kammen bij benadering als kromme lijnen mogen worden beschouwd. En dit zal dan ook geoorloofd zijn bij het zoeken van de steunpunten, a en b van den fundamenteelen driehoek van het tripelpunt. Het algemeen thermodynamisch karakter van een naast den VAN DER WAALS'schen toestand (gas, vloeistof en labiele tusschen toestanden) optredenden vasten toestand wordt dus weergegeven, wanneer men deze laatste op het oppervlak van GIBBS voorstelt door een kam van iets anderen stand en beloop, doch overigens van dergelijken aard als de vloeistofkam.

Er bestaat dus ook alle aanleiding om aan te nemen, dat de aanvankelijke voortzettingen van de isothermen, ook buiten het waargenomen gebied naar de zijde der groote volumina volgens een dergelijke wet zijn gevormd en op elkaar volgen als de vloeistofisothermen en deze dus door ze een weinig door te trekken werkelijk een kam vormen. Dit wordt nog waarschijnlijker wanneer men er op let, dat ook op het oppervlak van GIBBS, behoorende niet meer bij de oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS doch bij de vergelijking waarin deze overgaat wanneer voor a en b de functies van temperatuur en volume genomen worden, die eene volledige aansluiting bij de waarneming geven, bij de vervanging dus van de *onveranderlijke* door de *gestoorde* of *gecorrigeerde* isotherm (zie Med. No. 66, § 3 slot), de kam een dergelijken bouw vertoont als wanneer a en b onveranderlijk genomen worden. Eenzelfde soort kam,

als waarvan wij het ontstaan nagingen, wordt immers in dit geval ook gevormd uit naast elkaar geplaatste isothermen, die niet meer gelijk en gelijkvormig zijn, doch met de temperatuur eene kleine voortgaande verandering ondergaan. Op deze wijze redeneerende is de gevolgtrekking, dat er metastabiele toestanden tusschen damp en vast liggen aan de zijde van den vasten toestand, wel niet te ontgaan.

Wat het waargenomen deel der isothermen aan de dampzijde betreft, zoo strekt zich dit bij temperaturen ver beneden de uiterste grens van waargenomen onderkoeling van vloeistof wel niet verder uit dan tot de sublimatielijn. Doch op grond van de analogie met wat bij dampen van hoogere temperatuur bekend is, moet, tot het tegendeel is bewezen, worden aangenomen, dat het oppervlak van GIBBS ook binnen de sublimatielijn zich voortzet tot metastabile, ja zelfs tot labiele evenwichtstoestanden, niet in wezen verschillende van die, welke de theorie van VAN DER WAALS aangeeft. En er zouden voorshands bijzondere gronden moeten kunnen worden aangevoerd (wat o.i. niet het geval is (zie § 2)) om in te zien, dat men de beide door ons besproken stukken niet zou mogen vereenigen.

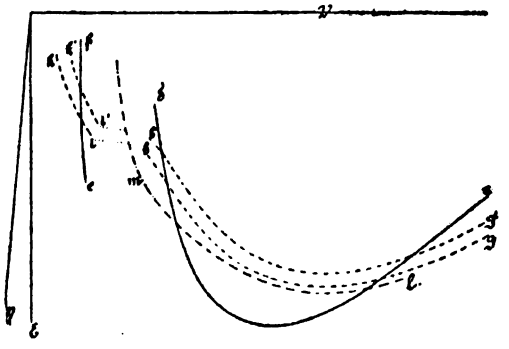


Fig. 4.

Stellen nu (zie fig. 4) bij een stof, die in den vloeibaren en vasten toestand voorkomt, *cd* en *ef* de stukken der connode op den vloeistof- en den vasten kam voor, *gh* en *ik* stukken van isothermen op den vloeistofkam en op den vasten kam voor zoo ligt het voor de hand *i* en *h* door een vloeiende verbindingslijn te vereenigen.

Voor de vorming der twee kammen is het blijkbaar alleen noodig, dat twee opvolgende isothermen *g'h'*, *i'k'*, zeer sterk hellen op de *v*-as doch van de twee voorafgaande *gh*, *ik* niet veel verschillen, en dat ook *h'i'* en *hi* niet veel verschilt. Met dergelijke kleine verschillen, voortvloeiende uit de boven besproken geleidelijke veranderingen van de isothermen op het oppervlak van GIBBS met de temperatuur, zijn wij, sinds *a* en *b* van VAN DER WAALS als temperatuurfuncties zijn opgevat, zeer vertrouwd geworden. En wat de afwijking van *ih* van de isotherme *gh* betreft, zoo is deze analoog aan de afwijking van de werkelijke empirische vloeistofisotherm *gh* van de eenvoudigste, *lm*, van VAN DER WAALS, die sinds lang tot de opvatting, dat *b* noodzakelijk eene volumefunctie moet zijn, heeft gevoerd. Het stuk *hi*

schijnt enkel een iets grootere storing te hebben ondervonden, die wij aan een verdere veranderingen van b [1]) met het volume kunnen toeschrijven.

Wij komen door dit karakter aan de storing van de isotherme op het oppervlak van GIBBS toe te schrijven, niet in strijd met de beschouwingen van VAN DER WAALS, die aanneemt, dat b in den vloeibaren toestand eene verandering door de samendrukking der moleculen ondergaat. Immers wij onderstellen alleen de mogelijkheid van een nog verdere verandering van denzelfden aard, die ten slotte een nieuw evenwicht tusschen η en v, den vasten toestand, doet ontstaan. Van eene verklaring van den vasten toestand door het terugbrengen van deze tot dezelfde werkingen als die, welke den vloeibaren toestand doen ontstaan, kan echter geen sprake zijn voordat het bestaan van de elasticiteit tegen instantane vormverandering en van den relaxatietijd voor den vloeibaren en den vasten toestand beide zijn afgeleid en de groote verandering van den relaxatietijd met de bovengenoemde verdere verandering van b bij het overgaan uit den vloeibaren in den vasten toestand uit dezelfde oorzaken zijn verklaard. Doch dit in 't oog houdende, mogen wij zeggen, dat wij met het trekken van de lijn hi tot in den vasten toestand hebben gegeven wat VAN DER WAALS de toestandsvergelijking van het molecuul noemt.

Uit deze voorstelling vloeit nu weer als van zelf voort, dat de vorm der vloeiende-verbinding hi van de temperatuur afhankelijk zal moeten worden gesteld en de golving bij verhooging van temperatuur minder en minder duidelijk zal worden om eindelijk te verdwijnen. Zoo voert de aandachtige beschouwing van den bouw van den vloeistofkam op het oppervlak van GIBBS als van zelf tot de voorstelling, dat de vaste kam met den vloeistofkam verbonden kan worden door een hoofdzakelijk in de richting loodrecht op de v as loopende en in een op het oppervlak gelegen plooipunt eindigende plooi, m. a. w. tot de continuiteit van den gasvormigen en den vasten agregaatstoestand.

Bij al deze overwegingen is de vraag of de toestanden, welke wij aannemen, dat op deze wijze de leemte tusschen de twee agregaats toestanden in de plooi (vergelijk voor buiten de plooi § 2) aanvullen, ook *evenwichtstoestanden* — zij het dan ook *labiele* evenwichtstoestanden — zijn, nog niet ter sprake gekomen. Wij hebben daarvoor geen enkelen grond aangevoerd. Dit is zoover ons bekend evenmin door anderen, die zich dergelijke toestanden hebben voorgesteld [2]), gedaan. Ook zijn er, wij wezen er reeds op wat de damp betreft,

[1]) Wij vatten a en b van VAN DER WAALS op in de ruimste beteekenis door dezen geleerde daaraan gegeven.

[2]) Zie in het bijzonder OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

geen metastabile toestanden tusschen den vasten toestand eenerzijds en den gasvormigen en vloeibaren anderzijds waargenomen, terwijl deze tusschen den gasvormigen en vloeibaren zeer duidelijk en veelvuldig optreden. In de theorie van VAN DER WAALS nemen de laatste een belangrijke plaats in.

En het is niet onwaarschijnlijk, dat VAN DER WAALS in geen zijner geschriften ooit de continuiteit van den gasvormigen met den vasten toestand ter sprake heeft gebracht, doch zijne denkbeelden daarover opzettelijk heeft achtergehouden, omdat uit een theoretisch oogpunt het invoeren van dergelijke tusschentoestanden als wij hier bespreken, eerst geoorloofd is, wanneer men — zooals VAN DER WAALS voor de tusschentoestanden tusschen vloeistof en damp deed —, bewezen heeft, dat die tusschentoestanden als evenwichtstoestanden mogen worden beschouwd. Doch wanneer wij ons niet tot taak stellen de „toestandsvergelijking van het molecuul" uit eene aangenomen mechanisme af te leiden, maar een empirischen vorm daarvoor uit het waargenomene langs den weg der inductie te vinden, dan moeten wij de meest voor de hand liggende analogiën als richtsnoer gebruiken en mogen wij nergens afwijken van wat het meest eenvoudige schijnt zonder daarvoor gegronde redenen aan te kunnen voeren. Dat er bij veranderlijke moleculen nog andere evenwichten van entropie en volume mogelijk zijn dan door VAN DER WAALS reeds in zijne toestandsvergelijking volgens de theorie der cyclische bewegingen zijn afgeleid, ligt zeker voor de hand. Om aan sommige der door ons in aansluiting aan deze mogelijkheid onderstelde toestanden eene beteekenis te kunnen hechten, moeten wij wel onderstellen, dat zoowel op het imponderabele als op het ponderabele mechanisme der stof op een of andere wijze werkingen kunnen worden uitgeoefend, waardoor wij bepaalde waarden, zoowel voor η als voor v kunnen verkrijgen en de stof bij die waarden homogeen kunnen houden, in afwijking van wat werkelijk geschieden zal. Doch dat wij daarbij de voorstelling invoeren, dat ook de entropie bij elke waarde constant kan worden gehouden, behoeft geen bezwaar te zijn, omdat wij daarmede alleen tot het imponderabele mechanisme uitbreiden, wat reeds voor het ponderabele mechanisme wordt ondersteld, wanneer men in de labiele toestanden van VAN DER WAALS het volume constant en de stof homogeen gehouden denkt.

Wij hebben ons dan ook in het volgende tot taak gesteld de deelen van het oppervlak van GIBBS, die proefondervindelijk bekend zijn, voor stoffen, die ook in den vasten toestand voorkomen, in beeld te brengen, deze deelen met het damp en vloeistofgebied volgens de voorstellingen van VAN DER WAALS aan te vullen en met het zoo ver-

kregen gebied den kam van den vasten toestand te vereenigen op zulk eene wijze, dat de isothermen op het oppervlak van GIBBS zoo weinig mogelijk van de *onveranderlijke* isotherme van VAN DER WAALS afwijken en *de loop der isothermen in de η v projectie zoo eenvoudig mogelijk wordt.* O. a. hebben wij het optreden van de temperatuur $T = o$ op het oppervlak anders dan bij $\eta = -\infty$ uitgesloten, en gesteld, dat bij elke waarde van η en v slechts één waarde van ε behoort.

Het valt in het oog, dat het op deze wijze geformuleerde vraagstuk niet verder reikt dan het zoeken van eene doorloopende functie, die voor het bekende gebied met het oppervlak van GIBBS samenvalt en daarbij aan een bepaald — naar wij hopen physisch gelukkig gekozen — criterium van eenvoudigheid voldoet. Doch juist door deze beperkte formuleering krijgt de oplossing er van een bepaalde waarde en vormt zij de voortzetting van het onderzoek van de reeksontwikkeling van de toestandvergelijking in Med. no. 71 (Juni '01) en no. 74 [1]).

Ook daar was het naastbijliggende doel numeriek juiste samenvatting van het proefondervindelijk vastgestelde omtrent de thermodynamische eigenschappen van de onderzochte stoffen. Om niet te veel in eens samen te vatten bleef de vaste toestand eerst buiten beschouwing. Met deze beperking scheen de tot een polynoom afgekorte reeks van machten van $\frac{1}{v}$ het geheele gebied der waarnemingen voor *normale* stoffen voor te kunnen stellen, zoodat wij juiste waarden voor p, voor $\eta = \int \frac{dp}{dt} d\,v$, $\varepsilon = \int \left(T \frac{dp}{d\,t} - p \right) d\,v$ (en anderen hulpgrootheden, bijv. $\psi = -\int p dv$) in alle toestanden binnen het bewerkte gebied zonder omslachtige berekeningen kunnen vinden.

De toepassing van de voorstelling op geassocieerde stoffen was van zelf uitgesloten omdat aan de ontwikkeling de wet der overeenstemmende toestanden ten grondslag was gelegd. Het bestaan van een maximum van dichtheid bij water behoefde bij de voorstelling van den vloeistoftoestand dan ook niet als bezwaar tegen de mogelijkheid om in 't algemeen p, en dan ook η, langs een isotherme door machten van $\frac{1}{v}$ voor te stellen, te gelden; en de vraag of de vergelijking tusschen η en v, die uit het mechanisme van den vloeibaren of gasvormigen toestand voortvloeit, *in 't algemeen* wel omgezet

[1]) KAMERLINGH ONNES. Ueber der Reihenentwickelung für die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten, Livre jubil. Bosscha Archives Néerl. (II) T. VI p. 874—888, '01. Leiden Comm. n°. 74.

kon worden in eene uitdrukking van η door machten van $\frac{1}{v}$, kon buiten beschouwing blijven. Nu wij den vasten toestand in de tot nog toe gebruikte, zij het dan ook voor dit doel eenigszins te wijzigen polynomen, mede willen opnemen, stuiten wij op het bezwaar, dat bij vele stoffen het vast worden met vermindering van volume gepaard gaat. Op het geval van water, dat hier weder vooraan staat, komen wij in §§ 3 en 4 nog uitvoerig terug. Doch al kon zelfs dit geval niet, zooals wij daar uiteenzetten, door de associatie worden verklaard, en al leverde in het algemeen de volledige kennis van het mechanisme van den vasten toestand voor de isotherme van gas, vloeistof en vaste stof een implicite betrekking van η tot v, zoo zal toch altijd voor een deel van het gebied η wel eenwaardig door v kunnen worden uitgedrukt. Voorshands komt het ons zeer wel mogelijk voor, dat onder normale stoffen gevallen voorkomen waarin voor het geheele te beschouwen gebied p door machten van $\frac{1}{v}$ empirisch kan worden uitgedrukt. Het oppervlak van Gibbs, dat wij voor die eerste klasse van stoffen hebben geconstrueerd, zal ons niet onwaarschijnlijke, bij elkaar behoorende waarden van p en v voor een isotherme in de plooi vloeistof- vast aan de hand doen en ons misschien in staat stellen bruikbare waarden voor de viriaal coëfficienten — de coëfficienten (behalve A) in een polynoom

$$pv = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\ldots,$$

af te leiden.

Stellen wij de vraag welke waarden deze coëfficienten zullen hebben, zoo laat zich een tweede band aangeven, die ons onderzoek aan Med. no. 71 en 74 vastknoopt. In die beide mededeelingen werd er op gewezen, dat bij verschillende stoffen voor de gereduceerde viriaalcoëfficienten waarden gevonden zullen worden, die wel nagenoeg doch niet geheel dezelfde zijn. Door de verschillen dier $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$ enz. zullen juist de afwijkingen der beschouwde stoffen van de wet der overeenstemmende toestanden worden aangegeven. Zij zijn de uitdrukking van werkingen der moleculen, welke niet terug te brengen of voor te stellen zijn door zulke, die uitgaan van homologe punten, en die, als vallende onder de mechanische gelijkvormigheid [1]), de geldigheid van de wet der overeenstemmende toestanden ten gevolge hebben. Zeer veel echter wijkt bij verschillende stoffen de vaste toestand af, wanneer die in de gereduceerde grootheden dier

[1]) Vergel. Kamerlingh Onnes, Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1881, p. 45.

stoffen wordt uitgedrukt. Daarbij komen dus vooral de niet mechanisch gelijkvormige werkingen der niet homologe punten tot uitdrukking. Wanneer een zelfde isothermpolynoom bij verschillende stoffen den gasvormigen, den vloeibaren en den vasten agregaatstoestand omvat, moeten zonder eenigen twijfel in de hoogere coëfficienten bij de verschillende stoffen belangrijke verschillen voorkomen. En het laat zich dus verwachten, dat ook in de lagere viriaalcoëfficienten reeds daarmede samenhangende, zij het dan ook kleinere, verschillen kunnen worden opgemerkt. Op deze wijze zouden bij een vergelijking van twee stoffen de *afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden in duidelijk verband* treden *met de eigenaardigheden van den vasten toestand* bij elk dier beide stoffen.

Aangezien verder de viriaalcoëfficienten de afwijking van de wet van BOYLE-GAY LUSSAC aangeven, kan men zeggen, dat uit die afwijkingen niet alleen, zooals VAN DER WAALS heeft geleerd, de eigenschappen van den vloeibaren toestand kunnen worden voorspeld, doch ook die van den vasten. Trouwens een verband tusschen de besproken afwijkingen en eigenschappen van den vasten toestand ligt ook wel opgesloten in VAN DER WAALS' laatste ontwikkelingen over de toestandsvergelijking volgens de leer der cyclische bewegingen.

§ 2. Het zoo goed mogelijk verbinden van het bekende deel van den vasten met den vloeistofkam door een vloeiend oppervlak heeft eenige overeenkomst met het trekken van de vloeiende lijn, door welke J. THOMSON den vloeistoftoestand en den gastoestand volgens de proeven van ANDREWS verbond. Doch er bestaat een belangrijk verschil. THOMSON kon uitgaan van het bestaan van een kritisch punt. Dat er continue overgang tusschen den vasten aggregaatstoestand en den vloeibaren bestaat is niet proefondervindelijk aangetoond, het wordt door sommigen in twijfel getrokken en ten opzichte van de kristallijne modificatie door TAMMANN bepaaldelijk ontkend. Waren TAMMANN's theoretische redeneeringen afdoende, dan zou thans reeds vast staan, dat wij slechts een louter empirische interpolatie tot stand hadden gebracht, terwijl wij meenen een, op physische gronden voorshands althans waarschijnlijk te achten, groep van tusschentoestanden te hebben geconstrueerd.

Afdoende zijn TAMMANN's bezwaren allerminst. Deze berusten even als onze beschouwingen op extrapolaties buiten het gebied der waarneming en er is veel aan te voeren, dat onze extrapolatie meer waarschijnlijk maakt dan de zijne. Tegen TAMMANN's samenvoeging van de smeltlijn bij water, een associeerende stof, met die bij andere stoffen alsof zij twee gevallen voorstellen, welke bij verandering van

temperatuur en druk in elkaar overgaan, kan al aanstonds ernstig bezwaar gemaakt worden. Wij hebben ons om de conclusiën, daaruit gemaakt niet te bekommeren, zoolang wij geassocieerde stoffen en andere stoffen van misschien zeer samengestelden aard buitensluiten. In plaats van al aanstonds een algemeene voorstelling van zoo principieel verschillende gevallen te geven, bepalen wij ons tot de eenvoudigste groepen van stoffen.

Voor deze nu hebben wij de voorstelling gevormd, welke wij in het volgende trachten aannemelijk te maken.

In overeenstemming met TAMMANN nemen ook wij, ofschoon onderkoeling alleen in beperkte mate voorkomt, aan, dat de vloeistofkam zich tot zeer lage temperaturen (voorloopig stellen wij zelfs tot het absolute nulpunt) voortzet, waarbij men over den kam naar lagere temperaturen gaande door toestanden met klimmenden relaxatietijd tot den glasachtigen toestand komt. Wij komen daardoor niet met de waarnemingen in strijd. Doch wij meenen dat het ook niet geheel onmogelijk geacht behoeft te worden, dat men op dien glasachtigen kam kristallijne eigenschappen bijv. bij zeer lage temperaturen zou kunnen zien te voorschijn treden. Het is verder niet in te zien, waarom het bestaan van één dergelijke kam zou uitsluiten, dat nog meerdere kammen kunnen bestaan, amorphe toestanden vereenigende waarbij op andere wijze evenwichts verhoudingen tusschen entropie en volume ontstaan zijn. Immers het is zeer de vraag of onder de benaming amorph niet zeer verschillende structuren van vaste toestanden worden samengevoegd, zoodat het volstrekt niet noodig schijnt, dat een amorphe toestand juist ligt op dien kam waarop bij hoogere temperatuur de vloeistof gevonden wordt. Wat de loop der kristallijne kammen aangaat, zoo brengt onze geheele voorstelling der kammen mede, dat het ons waarschijnlijker voorkomt, dat de kristallijne kam in de eenvoudigste gevallen tot zeer lage temperaturen naast den vloeistofkam blijft loopen, dan dat zij TAMMANN's ringvormige figuur levert (verg. § 4).

Wat het proces van continuen overgang van den kristallijnen in den gasvormigen (beneden de kritische temperatuur vloeistof-gas, vloeibaren) toestand betreft, wel verre van dit onvereenigbaar te achten met de algemeene voorstelling omtrent de moleculaire krachten, meenen wij dat het daaruit als van zelf volgt. Het zou met die voorstellingen zeer goed te rijmen zijn wanneer het karakteristieke verschil tusschen twee kammen in het verschil van dichtheid en entropie (specifieke warmte) bleek te bestaan, zoodat het optreden van elk dier modificaties in kristallijnen of amorphen vorm thermodynamisch van meer secundair belang was, en bij een eerste onderzoek omtrent de

eigenschappen der vaste phasen tegen verschil in dichtheid en entropie op den achtergrond kon treden.

Hoe het zij, wij moeten wel aannemen, dat de kristalvorm te voorschijn geroepen wordt doordat de moleculen tengevolge van werkingen, uitgaande van niet equivalente punten binnen elk molecuul, bij voorkeur in zekere richtingen georiënteerd en gerangschikt worden. De richtende en schikkende krachten zullen dan bij verschillende dichtheden en entropieën verschillend zijn, waardoor den meest waarschijnlijke voorkeurorientatie en -schikking bij een verschillende dichtheid en entropie verschillend, en de kristalvorm in verschillende modificaties verschillend kan zijn.

Naarmate de kristallen op hoogere temperatuur worden gebracht zal het toenemen der slingeringsenergie de gemiddelde voorkeurorientatie en -schikking meer en meer doen uitwisschen en nadert men meer tot een in alle richtingen gemiddeld gelijkmatige orientatie en schikking, al zullen er ook telkens verschillende groepen in voorkeurorientatie en -schikking blijven. Worden in 't bijzonder een gasvormige en een vaste phase, die in evenwicht met elkaar zijn, samen op hoogere temperatuur gebracht dan zou men eenmaal deze beschouwing aanvaard hebbende, bijzondere hypothesen moeten invoeren om het begrijpelijk te maken, dat er geen identiteit van deze beiden phasen zou ontstaan en er dus geen continuiteit van den gasvormigen en vasten toestand zou zijn. Of de temperatuur waarbij dit geschiedt boven die van het kritisch punt vloeistof-gas ligt doet hierbij natuurlijk niet ter zake. Voorshands is het verder niet in te zien, waarom men het dubbel convexe deel van het oppervlak van Gibbs, dat dus per se evenwichtstoestanden bevat, niet tot hooge temperaturen en groote dichtheden zou mogen voortzetten, zoodat het de in het kritisch punt eindigende plooi omvat.

Het is geheel in harmonie met onze beschouwingen in § 1, dat in de gasvormige phasen van een stof, die ook in den vasten toestand voorkomt, ten allen tijde molecuulgroepen (telkens uit andere individuen gevormd) gevonden zullen worden in welke de eigenaardige werkingen tusschen niet equivalente punten, [1]) die in den vasten toestand overheerschen, tot uitdrukking komen. Beneden zekere temperatuur zouden dan telkens gedurende uiterst korte tijden deelen van het gas als kristal moeten worden beschouwd. Wij doen hier niet anders dan in de lijn van de beschouwingen van Boltzmann bij het bepalen van de evenwichtsverdeeling, die de meest waarschijnlijke is, niet alleen op eene bepaalde dichtheids- en snelheidsverdeeling, maar ook op oriëntatie en schikking onderling te letten.

[1]) Vergel. Reinganum, Drudes Annalen 1903. 10. p. 3334.

Wij hebben herhaaldelijk gesproken over het optreden van meerdere kammen, die naar de zijde der kleine volumina op het oppervlak van GIBBS op elkaar volgen. Dit geval toch schijnt ons het normale. Het is waarschijnlijk, dat men van de meeste stoffen hunne verschillende vaste modificaties nog niet kent. Let men er verder op, dat eene kleine wijziging in den loop der isothermen kan maken, dat een der kammen al of niet boven een andere oprijst en dus meer stabiel wordt, zoo is het niet waarschijnlijk, dat men als vaste toestanden voor de verschillende stoffen juist zou hebben leeren kennen die modificaties, welke tot overeenkomstige kammen behooren. Het is dus mogelijk, dat de verschillende stoffen in den vasten aggregaatstoestand, wanneer men al hunne modificaties kende, niet zooveel uiteenloopen als thans nog het geval schijnt. En eindelijk schijnt de mogelijkheid niet uitgesloten, dat meerdere vloeistofkammen zouden kunnen bestaan langs welke bij het dalen der temperatuur de ralaxatietijd nog niet tot het voor den vasten toestand noodige bedrag is geklommen, terwijl toch evenwichtstoestanden bij beiden te verwezenlijken zijn, zoodat een dergelijke stof in twee vloeibare modificaties zou kunnen voorkomen.

De reden, waarom iets dergelijks niet is gevonden en waarom de verschillende vaste modificaties bij voorkeur kristallijn zijn, zou al weder door een theorie van den vasten aggregaatstoestand moeten worden gegeven.

§ 3. Volgens de ontwikkelde beginselen hebben wij drie modellen van oppervlakken van GIBBS geconstrueerd.

In de eerste plaats hebben wij dit gedaan voor een denkbeeldige stof, die eenigszins met koolzuur in eigenschappen zou overeenkomen, in den vloeistoftoestand aan de oorspronkelijke toestandsvergelijking van VAN DER WAALS zou gehoorzamen en behalve in dien toestand nog in een vaste (kristallijne) modificatie zou voorkomen. Van het voor deze stof volgens onze voorstelling geldende GIBBS-vlak hebben wij alleen dat deel gegeven, waarop de smeltlijn is af te lezen. Het dient vooral om de in deze Mededeeling gegeven opvatting omtrent den vasten toestand duidelijk te maken.

Eenmaal aannemende, dat de eigenaardigheden in den overgang van vast tot vloeistof door dit model in beginsel juist worden weergegeven, hebben wij twee modellen gemaakt, die op het werkelijke CO_2 betrekking hebben, en op welke alle bekende thermodynamische eigenschappen ook zooveel mogelijk numerisch juist zijn terug te vinden.

Een dier modellen stelt het volledig oppervlak van CO_2 voor, waar-

van alleen de ideale gastoestand en het gebied van zeer lage temperaturen afgesneden is.

Het tweede stelt op de noodige grootere schaal het gebied voor, waarin de overgang der verschillende modificaties bij kleine volumina plaats grijpen.

En eindelijk is ook reeds een model gereed gekomen, waaruit voldoende blijkt, dat ook het samengesteld gedrag van een stof als water op de door ons gevolgde wijze wel zal kunnen worden weergegeven. Wij meenen toch, dat de afwijking, die deze stof vertoont, in ongezocht verband kan worden gebracht met de associatie. Door de associatie immers wordt in 't algemeen een vloeistofkam, die overigens nagenoeg aan de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS zou beantwoorden, naar den kant der kleine volumina en omhoog gedrukt. Deze vervorming wordt in η v projectie in fig. 5 schematisch voorgesteld. Rechts ligt de nog niet vervormde VAN DER WAALS'sche kam, aangegeven door het geharceerde deel, waarover de connode met den damp, de getrokken kromme lijn, loopt. Links wordt de verwrongen kam wederom door het geharceerde deel aangegeven, de twee deelen van de connode vloeistof-damp zijn weer getrokken (abusievelijk is in de figuur de geharceerde verbinding weggevallen). Bij m ligt de maximumdichtheid van water onder den eigen dampdruk. Het door ons gemaakte voorloopige model dient enkel om aan te toonen, dat van de meest sprekende eigenschappen van H_2O wordt rekenschap gegeven als wij den ijskam als eenen gewonen vaste kam op het H_2O-vlak opvatten en den vloeistofkam als door de associatie op de aan het laatste proces eigen wijze verwrongen beschouwen.

Fig. 5.

Wij hopen ook modellen, die den overgang van verschillende modificaties of allotrope toestanden alsmede eigenaardigheden van uitzettingsverschijnselen voorstellen, gereed te krijgen, die tot het verkrijgen van een beter inzicht in, althans van een beter overzicht over het thermodynamisch karakter der verschillende stoffen iets bij kunnen dragen. Daar zich hierbij echter behalve vragen over de associatie ook nog zulke voordoen, die betrekking hebben op mengsels, verzadigde oplossingen enz., en die een wijdloopigen arbeid vorderen, meenden wij, dat het thans verkregene een genoegzaam op zich zelfstaand geheel vormde om te worden gepubliceerd.

Nu de bedoeling van ons werk duidelijk gemaakt is, hebben wij de modellen nog slechts nader te beschrijven en aan te toonen, dat wat waargenomen is, werkelijk op deze oppervlakken is af te lezen.

I. De plooi vast-vloeistof op het oppervlak van Gibbs.

(Voorstelling van de continuiteit van den vasten en den gasvormigen toestand).

De specifieke warmte van de denkbeeldige stof in den gasvormigen toestand hebben wij gelijk aan de helft van die van vloeibaar koolzuur genomen; de specifieke warmte in den vasten toestand, gelijk die, welke uit de wet van Neumann voor koolzuur wordt gevonden; de stof heeft de toestandsvergelijking van van der Waals voor koolzuur in den vloeibaren en gasvormigen toestand. Het scheen van belang voor dit model (pl. II, fig. 1) door voor-, zij-, en bovenaanzicht een volledig overzicht (zie pl. II, figg. 1, 2, 3, 4) lijnen $\eta =$ const., $v =$ const., $T =$ const. (streeplijnen), $p =$ const. (gestippelde lijn) te geven, waarvan de teekeningen geen nadere toelichting vereischen. De connode vloeistof (gas)-vast is op het model getrokken en de overeenstemmende phasen zijn door staaldraadjes verbonden.

Het principieele verschil van onze opvatting met die van Tammann blijkt zeer duidelijk door vergelijking van het bovenaanzicht Pl. II fig. 2 met zijn figuur Drude's. Ann. Bd. 3, pag. 190.

Van belang is dit model ook voor eene vergelijking van onze opvatting met die, welke in het bekende door Maxwell gegeven schema (Theory of Heat. p. 207) is neergelegd. Ons bovenaanzicht is met het laatste voor het deel der kleine volumina vrij wel te vergelijken. Om na te gaan hoe bij ons de dampplooi zich bij dit deel aansluit behoeft men slechts Pl. II fig. 2. te hulp te nemen. Het principieel verschil kan blijken uit den verschillenden vorm die de spinodale bij ons en bij Maxwell heeft. Die van ons wordt door de streepstiplijn in fig. 6, die van Maxwell in fig. 7 voorgesteld. De onze bestaat

Fig. 6.

Fig. 7.

uit twee stukken, die tot zeer lage temperatuur (T=0 gescheiden blijven, bij Maxwell komt alleen een zijdelingsche uitlooper voor. Hoogst onwaarschijnlijk is bepaaldelijk de loop door Maxwell aan de isothermen gegeven. Reeds in de dampplooi is in de isothermen

een buigpunt gelegd, hetwelk aan deze een karakter geeft, dat strijdt met de, voor damp- en vloeistof toch steeds qualitatief juist gebleken, toestandsvergelijking van VAN DER WAALS.

II. HET OPPERVLAK VAN GIBBS VOOR CO_2.
(Model voor het overzicht).

Dit werd geconstrueerd met behulp van de empirische toestandsvergelijking van med. No. 71 en 74, welke onder gebruikmaking van de reeds in med. No. 66 opgestelde thermodynamische formules:

$$\varepsilon_{vT} - \varepsilon_K = \int_{Tk}^{T} c_V dT + \int_{vk}^{V} \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)_{Tk} dv + \int_{V}^{v} \left(T\frac{dp}{dT} - p\right)_{T} dv$$

$$\eta_{vT} - \eta_k = \int_{Tk}^{T} \frac{c_v}{T} dT + \int_{vk}^{V} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{Tk} dv + \int_{V}^{v} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{T} dv$$

de volgende vergelijkingen geeft:

$$\varepsilon = c_V(T - T_k) - p_k v_k \frac{\mathfrak{b}_2 + 2\mathfrak{b}_3 + 4\mathfrak{b}_4}{\lambda^2} - \frac{p_k v_k}{2} \frac{\mathfrak{c}_2 + 2\mathfrak{c}_3 + 4\mathfrak{c}_4}{\lambda^3} -$$

$$- \frac{p_k v_k}{4} \frac{\mathfrak{d}_2 + 2\mathfrak{d}_3 + 4\mathfrak{d}_4}{\lambda^5} + \frac{p_k v_k^2}{v} \frac{\mathfrak{b}_2 + 2\frac{\mathfrak{b}_3}{t} + 4\frac{\mathfrak{b}_4}{t^3}}{\lambda^2} +$$

$$+ \frac{p_k v_k^3}{2 v^2} \frac{\mathfrak{c}_2 + 2\frac{\mathfrak{c}_3}{t} + 4\frac{\mathfrak{c}_4}{t^3}}{\lambda^3} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$\eta = c_V l\frac{T}{T_k} + \frac{p_k v_k}{T_k} \frac{A_0 \alpha}{\lambda} l\frac{v}{v_k} + \frac{p_k v_k}{T_k} \cdot \frac{\mathfrak{b}_1 - \mathfrak{b}_2 - 3\mathfrak{b}_4}{\lambda^2} +$$

$$+ \frac{p_k v_k}{2 T_k} \frac{\mathfrak{c}_1 - \mathfrak{c}_2 - 3\mathfrak{c}_4}{\lambda^3} + \frac{p_k v_k}{4 T_k} \frac{\mathfrak{d}_1 - \mathfrak{d}_2 - 3\mathfrak{d}_4}{\lambda^5}$$

$$- \frac{p_k v_k^2}{T_k v} \frac{\mathfrak{b}_1 - \mathfrak{b}_2 \frac{1}{t} - 3\frac{\mathfrak{b}_4}{t^3}}{\lambda^2} - \frac{p_k v_k^3}{2 T_k v^2} \frac{\mathfrak{c}_1 - \frac{\mathfrak{c}_2}{t} - \frac{3\mathfrak{c}_4}{t^3}}{\lambda^3} \quad (2)$$

Als specifieke warmte c_v in den idealen gastoestand werd $0{,}17.419.10^5 = 71{,}2.10^5$ [1]) aangenomen, van de veranderlijkheid van c_v werd afgezien. Voor de kritischen grootheden werden

$$T_k = 304{,}5^\circ,\ p_k = 73.1014.10^3 = 740.10^5 \frac{gr}{cm\ sec^2}$$

aan de waarnemingen van AMAGAT ontleend en

[1]) Nagenoeg de waarde die REGNAULT opgeeft.

$v_{yk} = 2.20 \frac{cm}{gr}$ uit de waarnemingen van KUENEN en ROBSON [1]) naar de wet van den rechtlijnigen diameter afgeleid.

De genoemde kritische waarden geven

$$\lambda = 0{,}001044.$$

Met de vergelijking 1) en 2) werden berekend:

a) 5 punten behoorende tot den idealen gastoestand, waarbij $v_y = 180$ genomen werd:

1. voor $t = 0.40$	$v_y = 180$
	$\eta = 43{,}1.10^5$
	$\varepsilon = 300.10^5$
2. voor $t = 0.60$	$v_y = 180$
	$\eta = 71{,}8.10^5$
	$\varepsilon = 4600.10^5$
3. voor $t = 0.68$	$v_y = 180$
	$\eta = 81.10^5$
	$\varepsilon = 6400.10^5$
4. voor $t = 1$	$v_y = 180$
	$\eta = 108.10^5$
	$\varepsilon = 13300.10^5$
5. voor $t = 1{,}18$	$v_y = 180$
	$\eta = 120.10^5$
	$\varepsilon = 17300.10^5$

b). 2 punten op den gastak van de binodale voor welke de waarde van v en T aan KUENEN en ROBSON [2]) ontleend zijn

6. voor $t = 0.714$	$v_y = 74$
	$\eta = 65.10^5$
	$\varepsilon = 6100.10^5$
7. voor $t = 0.68$	$v_y = 113$
	$\eta = 70.10^5$
	$\varepsilon = 5700.10^5$.

Het eerste van deze punten behoort bij het tripelpunt, gas-, vloeistof-vast.

c.) De bij 6 en 7 behoorende punten van den vloeibaren toestand werden met behulp van de verdampingswarmte volgens de gegevens van KUENEN en ROBSON berekend. Gevonden werd:

---

[1]) KUENEN en ROBSON, Phil Mag. 6 p. 149 en 622. 1902.

[2]) l. c.

8. voor $t = 0.714$ $v_y = 0{,}85$
$\eta = -102.10^5$
$\varepsilon = -26200.10^5$

9. voor $t = 0.68$ $v_y = 0{,}83$
$\eta = -122.10^5$
$\varepsilon = -30400.10^5$

Op dezelfde wijze werd met behulp van de smeltingswarmte bij het tripelpunt gevonden voor een punt behoorende tot den vasten toestand:

10. voor $t = 0{,}714$ $v_y = 0{,}68$
$\eta = -187.10^5$
$\varepsilon = -44600.10^5$

Het model (zie Pl. II fig. 2) werd geconstrueerd met
de waarde van r in cM. $= {}^1/_8$ van de berekende getalwaarde
" " η " " $= \frac{1}{10^6}$ " " " "
" " ε " " $= \frac{1}{2.10^8}$ " " " "

Daar volgens TAMMANN twee vaste modificaties van CO_2 bestaan, hebben wij behalve den vloeibaren kam, nog twee vaste kammen (zie pl. II fig. 2) moeten aanbrengen. Wij hebben aangenomen, dat de door TAMMANN als 2e modificatie aangewezen toestanden, tusschen de vloeibare toestanden en die van de 1e modificatie liggen, en noemen dus TAMMANN's 2e modificatie de modificatie A, en TAMMANN's eerste modificatie de modificatie B. De reden waarom wij de twee vaste modificaties op deze wijze ten opzichte van elkaar geplaatst hebben is de volgende: TAMMANN [1]) heeft de smeltlijn zoowel van de modificatie A als van B bepaald, alsmede de overgangslijn voor de twee vaste toestanden. Hij vond, (zie Pl. I fig. 1) dat de waarden van $\frac{dp}{dt}$ het grootst zijn voor de punten van de evenwichtslijn c, het kleinst voor de smeltlijn a van de modificatie A, en tusschen de beide andere liggende voor de smeltlijn van de modificatie B. Datzelfde is ook uit ons model af te leiden bij de gekozen plaatsing der kammen, terwijl, gelijk gemakkelijk is na te gaan, bij een andere onderlinge plaatsing de $\frac{dp}{dt}$ voor de drie genoemde lijnen niet tegelijk in overeenstemming met TAMMANN's waarnemingen, en met onzen eisch, dat het verloop van de temperatuurlijnen zoo eenvoudig mogelijk zal zijn, kunnen worden gebracht. Wij meenen

[1]) TAMMANN, Ann. Phys. u. Chemie 1899 Bd. 68 pg. 553.

derhalve, dat de door ons gekozen plaatsing der kammen overeenkomt met de waarnemingen en dat dus het specifiek volume van de modificatie A grooter is dan dat van B.

Op het model is aangegeven de binodale voor den vloeibaren en gasvormigen toestand (de lijn $G\,L$) verder den gastak van de binodale van den gastoestand en de modificatie B (de lijn $G\,L_B$). De drie tot het tripelpunt gasvormig-vloeibaar en vast A behoorende punten zijn twee aan twee door staaldraadjes verbonden. De door deze drie punten gaande gestreepte lijn is de isotherme van het tripelpunt, niet ver daarvan loopt de kritische isotherme. De gestippelde lijn is de drukklijn van het tripelpunt. Volgens TAMMANN's waarnemingen behoort de vaste toestand van dit tripelpunt tot de modificatie B, en ligt de kam van de modificatie A (zie Pl. III fig. 2) beneden het fundamentaalvlak van het door KUENEN en ROBSON bepaalde tripelpunt. Een raakvlak, dat in meer dan drie punten raakt, kan men aan ons model niet aanbrengen; dit is in overeenstemming met den phasenregel. Behalve het zooeven genoemde tripelpunt is het bestaan van nog twee andere, die op ons model zijn te vinden, nl. het tripelpunt gasvormig-vloeibaar en vast A, en het tripelpunt der twee modificaties A en B met vloeibaar koolzuur, door TAMMAN's waarnemingen waarschijnlijk gemaakt.

Vergelijkt men ons model met een naar de vergelijking van VAN DER WAALS geconstrueerd model, zoo vindt men, dat op het onze de vloeibare kam van de kritische temperatuur naar de lagere temperaturen toe steiler stijgt, wat daaruit volgt, dat de specifieke warmte van de vloeistof op het model volgens VAN DER WAALS te klein is. De langzame stijging van den vloeibaren kam bij dit laatste model heeft verder ten gevolge, dat het voor de verdampingswarmte een te kleine waarde geeft.

III. HET OPPERVLAK VAN GIBBS VOOR CO_2 BIJ GROOTE DICHTHEDEN.

(Detailmodel van de vloeibare en de vaste toestanden).

Bij het overzichtsmodel was de specifieke warmte bij constant volume in den idealen gastoestand als constant aangenomen. Bij de constructie van het thans te bespreken detailmodel hebben wij echter ook de veranderlijkheid van c_v in rekening gebracht. REGNAULT en E. WIEDEMANN hebben voor CO_2 bij verschillende temperaturen c_p bij den druk van 1 atmosfeer gemeten en de verandering er van met T door empirische formules voorgesteld. De resultaten van de twee onderzoekers stemmen overeen. Berekent men met behulp van de empirische toestandsvergelijking bij 0° Celsius de correctie

die aan c_p bij 1 atmosfeer moet worden aangebracht om te komen tot c_p in den idealen gastoestand, zoo vindt men daarvoor 0,003 cal. welk bedrag binnen de grenzen der waarnemingsfouten ligt. Voor hoogere temperaturen wordt de correctie nog kleiner. Ook bij de berekening van de correctie aan te brengen aan de door E. WIEDEMANN waargenomen specifieke warmte van aether om uit deze c_p voor den idealen gastoestand af te leiden, vonden wij, dat zij niet in aanmerking komt. De door REGNAULT en E. WIEDEMANN voor de specifieke warmte van gassen en dampen opgestelde formules zijn dus ten minste met zeer groote benadering voor den idealen gastoestand geldig. Hiermede is LEDUC's [1]) bewering weerlegd, dat voor de stoffen, die de wet van de overeenstemmende toestanden volgen, zoowel c_p als c_v in den idealen gastoestand constant zijn. Uit de experimenteel gevonden waarden van c_p en de bekende betrekking $c_p - c_v = \frac{R}{m}$ berekenden wij de waarde van c_v en de verandering van c_v met de temperatuur.

Nadat op deze wijze c_v gevonden was berekenden wij de wegens de veranderlijkheid van c_v aan verg. 1) en 2) aan te brengen correcties en kwamen wij tot de volgende nieuwe waarden voor de bij $t = 0.714$ en $t = 0.68$ op den vloeistoftak gelegen punten en voor het bij het tripelpunt behoorende punt in den vasten toestand:

punten van den vloeistoftoestand,

I. voor $t = 0{,}68$ $\quad v = 0{,}83$
$\eta = -117.10^6$
$\varepsilon = -28600.10^6$

II. voor $t = 0{,}714$ $\quad v = 0{,}85$
$\eta = -96.10^6$
$\varepsilon = -24500.10^6$

punt in den vasten toestand,

III. voor $t = 0{,}714$ $\quad v = 0{,}676$
$\eta = -180.10^6$
$\varepsilon = -42000.10^6$

Nu moest nog het vloeistof gebied bij hoogere drukkingen nader vastgelegd worden en in de eerste plaats c_v daarvoor bepaald worden. Dit geschiedt naar de formule

$$c_v - c_V = T \int_V^v \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} dv$$

[1]) LEDUC, Recherches sur les gaz., '98, '99.

welke, als men de waarde van p uit de empirische toestandvergelijking invoert, over gaat in

$$c_v - c_V = \frac{T\,vp_k}{T_k^2}\left\{ -\frac{d^2\mathfrak{B}}{dt^2}\,\frac{v_k^2}{\lambda^2 v^2} - \frac{1}{2}\,\frac{d^2\mathfrak{C}}{dt^2}\left(\frac{v_k}{\lambda v}\right)^3 - \frac{1}{4}\,\frac{d^2\mathfrak{D}}{dt^2}\left(\frac{v_k}{\lambda v}\right)^5 - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{6}\,\frac{d^2\mathfrak{E}}{dt^2}\left(\frac{v_k}{\lambda v}\right)^7 - \frac{1}{8}\,\frac{d^2\mathfrak{F}}{dt^2}\left(\frac{v_k}{\lambda v}\right)^9 \right\};$$

voor $t = 0.897$ of $T = 273$ en $v = 1{,}020$ komt

$$c_v - c_V = 0.0432$$

of, daar bij $T = 273$ $c_v = 0.1431$ is

$$c_v = 0.1863$$

Vervolgens werd voor dezelfde waarde van v, nl. 1.020 en van $t = 1$ het bijbehoorende punt in het vloeistofgebied berekend. Dit geschiedde weder met behulp van de vergelijkingen 1) en 2) thans moest echter de term $\mathfrak{D}$ uit de toestandsvergelijking reeds in rekening worden gebracht. Gevonden werd

IV. voor $t = 1$ $v_y = 1.020$
$\eta = \eta_{T_{kv}} = -\ 42.10.10^5$
$\varepsilon = \varepsilon_{T_{kv}} = -\ 115.00.10^5$

Nemen wij nu aan dat het verschil der specifieke warmte bij constant volume in den idealen gastoestand en bij het volume $v = 1.020$ (beide bij dezelfde temperatuur) standvastig $= k$ is, zoo is

$$\varepsilon - \varepsilon_{T_{kv}} = \int_{Tk}^{T} c_p\, dT - \left(\frac{R}{m} + k\right)\left(T - T_k\right),$$

$$\eta - \eta_{T_{kv}} = \int_{Tk}^{T} \frac{c_p}{T}\, dT - \left(\frac{R}{m} + k\right) l\left(\frac{T}{T_k}\right),$$

waarmede nog de volgende punten voor $v = 1{,}020$ berekend werden:

V. voor $t = 0.864$ $v_y = 1.020$
$\eta = -\ 53{,}6.10^5$
$\varepsilon = -\ 14500.10^5$

VI. voor $t = 1.314$ $v_y = 1.020$
$\eta = -\ 28.10^5$
$\varepsilon = -\ 3300.10^5$

Het eerste dezer punten ligt volgens de gegevens van Kuenen en Robson op den vloeistoftak der binodale.

Volgens de berekende punten werd het model Pl. II. fig. 3 geconstrueerd:

De waarden van v werden $= 100$ maal de berekende getallen

" " " η " $= \frac{2}{10^6}$ " " " "

" " " ε " $= \frac{1}{10^8}$ " " " "

genomen. Verder werd er voor gezorgd, dat in de berekende punten het raakvlak de juiste helling had, overeenkomende met $p = -\left(\frac{d\varepsilon}{dv}\right)_\eta$, $T = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta}\right)_v$, zoodat op die punten druk en temperatuur juist met de waarneming overeenstemmen.

Op de gegeven teekeningen, schaal $^1/_4$ van die van het model, van voor- en bovenaanzicht Pl. III, fig. 5 en 6 — een zij aanzicht werd, daar het wat de druk en temperatuurlijnen aangaat onduidelijk wordt, achterwege gelaten — is zonder nadere toelichting het verloop van de lijnen $T =$ const, $p =$ const, $v =$ const, $\eta =$ const en de ligging der tripelpunten na te gaan. Wij vestigen de aandacht op het snijden van de connode $S_A\,S_B$ met de connode $S_L S_B$, verder op het omhullen van de connode door de isotherme en op de snijding en van een zelfde isotherm met een zelfde isopiest. Door op de isothermen de door het model gegeven, bij elkaar behoorende, waarden van p en v af te lezen kan het p, v diagram van isothermen (zie Pl. I, fig. 2) geconstrueerd worden, waarin de aan de toestandvergelijking van VAN DER WAALS herinnerende loop der isothermen in het oog valt. Het punt Z_1 in deze figuur komt overeen met het tripelpunt van de twee vaste modificaties met vloeibaar koolzuur. Deze druk is volgens TAMMANN 2800 K.G. Het punt Z_2 geeft het kritische punt in de smeltlijn van de modificatie A aan. Volgens het model zou de druk $=$ 6500 K.G. en de gereduceerde temperatuur 1.7 zijn.

Het kritisch punt GL bevindt zich op deze schaal (de eenheid van volume is gelijk aan die van Pl. III fig. 5 en 6) zoover rechts, dat het niet in de teekening kon worden opgenomen.

Er bestaat *geen kritisch punt* voor den overgang van S_B in L, wegens het tusschen de kamlijnen van S_B en L optreden der kamlijn van S_A. De binodale op S_B en L verliest voor men met het rollen van het raakvlak van lager temperaturen af zoover gekomen is hare physische beteekenis. Continu kan men van S_B in S_L alleen komen door den gastoestand als tusschentrap.

Uit het voorgaande kan nog een belangrijke gevolgtrekking gemaakt worden. Wanneer er stoffen zijn, wier moleculen, bij het overgaan in den vasten toestand veranderingen ondergaan, die mechanisch gelijkvormig zijn naar dezelfde verhoudingsgetallen als die, welke de

onderlinge werking van elk der beide soorten beheerschen, zoo zullen deze stoffen ook in den vasten toestand voldoen aan de wet der overeenstemmende toestanden. Voor een experimenteel onderzoek naar de continuiteit van den vasten en den gasvormigen agregaatstoestand zou dan de stof met de laagste kritische druk zijn aan te bevelen. Nemen wij een oogenblik aan dat H_2 en CO_2 in dit opzicht niet al te veel verschillen — beter voorbeeld ligt voor 't oogenblik niet voor de hand — zoo zou het kritisch punt vast-gas bij waterstof te zoeken zijn bij 1800 atmosferen en — 210° en dus in het gebied der bereikbare drukkingen en temperaturen vallen. Sedert vele jaren staat een dergelijk onderzoek op het programma van het laboratorium te Leiden.

IV. Het oppervlak van Gibbs voor H_2O bij groote dichtheden. (*Model voor de evenwichten van* Tammann's *ijssoorten en water*).

Bij water brengt de associatie eene vervorming van het oppervlak van Gibbs te weeg, waarvan wij in § 3 reeds het algemeen karakter volgens onze opvatting hebben aangegeven. Eenmaal tot eene bepaalde voorstelling omtrent den algemeenen vorm gekomen, kunnen wij nu het verloop der kammen op grond der waarnemingen verder vaststellen. Het model, dat wij op de door ons gevolgde wijze verkrijgen is, op Pl. II fig. 4 afgebeeld. Zooals Tammann aangetoond heeft, bestaan er, behalve het gewone ijs (ijs I), nog twee andere ijssoorten (ijs II en ijs III). De onderlinge ligging der hierbij behoorende kammen volgt uit Tamman's waarnemingen omtrent de volume verandering en omzettingswarmte bij den overgang van de eene ijssoort in de andere of in water. Geeft men aan het laatste den index 0, en aan de drie ijssoorten de indices 1, 2, 3, zoo is volgens Tammann bij $T = 251°$ (tripelpunt water, ijs I en ijs III)

$$\Delta v_{01} = 0.14$$
$$\Delta v_{03} = -0.05$$
$$\Delta v_{31} = +0.193$$
$$r_{01} = -73 \text{ cal.}$$
$$r_{03} = -70 \text{ ''}$$
$$r_{13} = +3 \text{ ''}$$

Verder vindt Tammann, dat Δv_{13} zeer nabij gelijk is aan Δv_{13}. Wij hebben de onderstelling gemaakt, dat Δv_{21} iets grooter is dan Δv_{31}. Dan verkrijgt men de in Pl. IV fig. 1 gegeven onderlinge ligging van het water en de ijssoorten. De als gewoonlijk gestreepte lijn stelt de isotherme door het tripelpunt water — ijs I — ijs III voor, de gestip-

pelde lijn de isopiest. Wij hebben deze niet ontleend aan Pl. II fig. 4, waarop geen isothermen en isopiesten getrokken zijn, omdat deze voor dit doel niet voldoende zijn bestudeerd, doch hebben, gelijk wij het verder telkens tot toelichting van de eigenschappen van dit oppervlak zullen doen, op Pl. IV schematische figuurtjes ter voortdurende vergelijking met het oppervlak ontworpen, waarvan men gemakkelijk kan aantoonen, dat zij beantwoorden aan het Pl. II fig. 4 afgebeeld model.

Vestigen wij nu nader onze aandacht op de modificaties 0 en 1. Hier is $\frac{dp}{dt}$ voor punten der binodale negatief. Dit volgt ook uit ons model. In fig. 2 stellen AA' en BB' telkens een paar coëxisteerende phasen voor. Bij AA' behoort een hoogere temperatuur als bij BB' terwijl de bij AA' behoorende druk grooter is, dan die van BB'. Verlengen wij de smeltlijn van het ijs in de richting der afnemende drukkingen, zoodat wij ten slotte tot negatieve drukkingen komen, zoo is het waarschijnlijk, dat bij een bepaalde negatieve waarde van p, $\frac{dp}{dt}$ van teeken wisselt en positief wordt. Zulke phasen voor welke $\frac{dp}{dt} > 0$ worden door DD' EE' en FF' voorgesteld. Bij G zou het kritische punt water — ijs I gezocht moeten worden en het zou dus een negatieven druk vorderen. Op andere wijze kwam POYNTING [1]) tot eene dergelijke gevolgtrekking. Het buitendien optreden van een kritisch punt bij positieven druk, waartoe evenals POYNTING ook PLANCK [2]) komt, door met de ook door ons gegeven verandering van de latente smeltingswarmte, lineair te extrapoleeren, wordt onmogelijk door het optreden van de andere ijssoorten, welke wij thans zullen bespreken. Nemen wij aan, terugkeerende tot AA', dat bij het tot CC' verder rollen in de richting, die naar BB' voerde, het gemeenschappelijk raakvlak aan den water en ijs I kam ook met den ijs III kam tot aanraking komt en wel in H', dan wordt verder voor water en ijs III $\frac{dp}{dt}$ positief in overeenstemming met TAMMANN's waarnemingen. Stellen wij ons voor, dat ijs III niet aanwezig is, dan kunnen wij de binodale AC $A'C'$ voorbij CC' nog een weinig voortzetten, waarbij wij steeds lagere temperaturen en hoogere drukkingen vinden. Bij een bepaalden stand zal nu het raakvlak ook met ijs II tot aanraking komen. Daaruit volgt voor dit tripelpunt T_2 een lagere temperatuur dan die van het tripelpunt water, ijs I en ijs III, daarentegen is de druk in het tripelpunt T_2 hooger dan in T_1.

[1]) POYNTING Phil. Mag. (5). 12. '81.

[2]) PLANCK. Wied. Ann. Bd. 15 p. 460. 1882.

Ook dit is in overeenstemming met TAMMANN's uitkomsten. Eveneens is voor water en ijs *III*, gelijk voor water en ijs *II*, $\frac{dp}{dt} > 0$. Volgens ons model heeft de smeltkromme van ijs *II* een eindpunt en wel bij hooge temperaturen en grooten druk, wij hebben dus aangenomen, dat er een kritisch punt voor water en ijs *II* bestaat.

Wij beschouwen nu nog nader de omzettingslijn van ijs I en ijs III. Volgens TAMMANN is in de nabijheid van het tripelpunt bij 251° de omzettingswarmte van ijs I in ijs III positief, bij lagere temperatuur echter negatief. Om tot overeenstemming hiermede te komen is aan den ijs I kam een sterke kromming gegeven, aan den ijs III kam slechts een zwakke (zie Pl. IV fig. 3) waarin het aanzicht der kammen van de zijde van het $\eta\varepsilon$ vlak gegeven is). Daaruit volgt de in Pl. IV fig. 4 aangegeven loop der binodale, de getrokken lijn. Het is gemakkelijk te zien, dat nu bij het tripelpunt 251° $\frac{dp}{dt} < 0$ en bij lagere temperaturen $\frac{dp}{dt} > 0$ is. De omzettingskromme heeft dus het in Pl. IV fig. 5 geteekend verloop, hetwelk qualitatief volkomen overeenstemt met dat van de door TAMMANN gevonden omzettingslijn.

De omzettingslijn van ijs I en ijs II heeft veel overeenkomst met die van ijs I en ijs III. Daar echter de ijs II kam iets steiler opstijgt dan de ijs III kam, is de omzettingskromme van ijs I en ijs II sterker gekromd dan die van ijs I en ijs III. Dit heeft ten gevolge, dat de omzettingskromme van ijs I en ijs II de dampspanningskromme van ijs I, die zeer dicht bij de *T* as loopt, snijdt en wel boven het absolute nulpunt. Met dit snijpunt komt een tripelpunt-damp, ijs I, ijs II overeen; dit is wel niet waargenomen, maar TAMMANN acht het bestaan er van toch waarschijnlijk. Ook de omzettingskromme van ijs I en ijs III (zie Pl. IV fig. 5), snijdt bij voldoende verlenging de *T*-as, bij het snijpunt behoort echter een negatieve temperatuur en dit tripelpunt kan dus niet verwezenlijkt worden.

De omzettingskromme van ijs II en ijs III is door TAMMANN niet waargenomen, de loop kan uit ons model afgelezen worden.

Uit het model volgt, dat TAMMANN door tot — 80° af te koelen ijs II verkrijgen kon, terwijl hij door minder sterk af te koelen ijs III kreeg.

Door den vorm, dien wij voor den vloeistofkam gekozen hebben, wordt de uitzettingscoëfficient voor water in de nabijheid van 0° negatief, heeft dit een maximum van dichtheid en is de uitzettingscoëfficient van ijs positief, alles in overeenstemming met hetgeen waargenomen is. De druklijnen bij water (zie Pl. IV fig. 7) loopen in over-

H. KAMERLINGH ONNES en H HAPPEL: „De voorstelling van de continuiteit van den vloeibaren en gasvormigen toestand eenerzijds en de verschillende vaste aggregaatstoestanden anderzijds door het Entropie-volume-energievlak van G i b b s."

Pl. I.

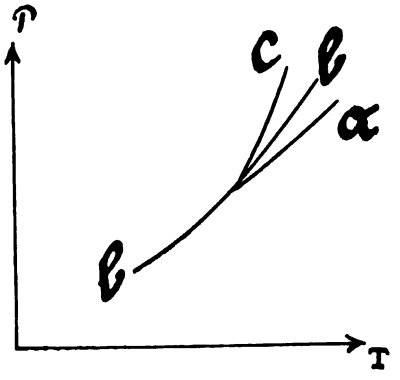


fig. 1.

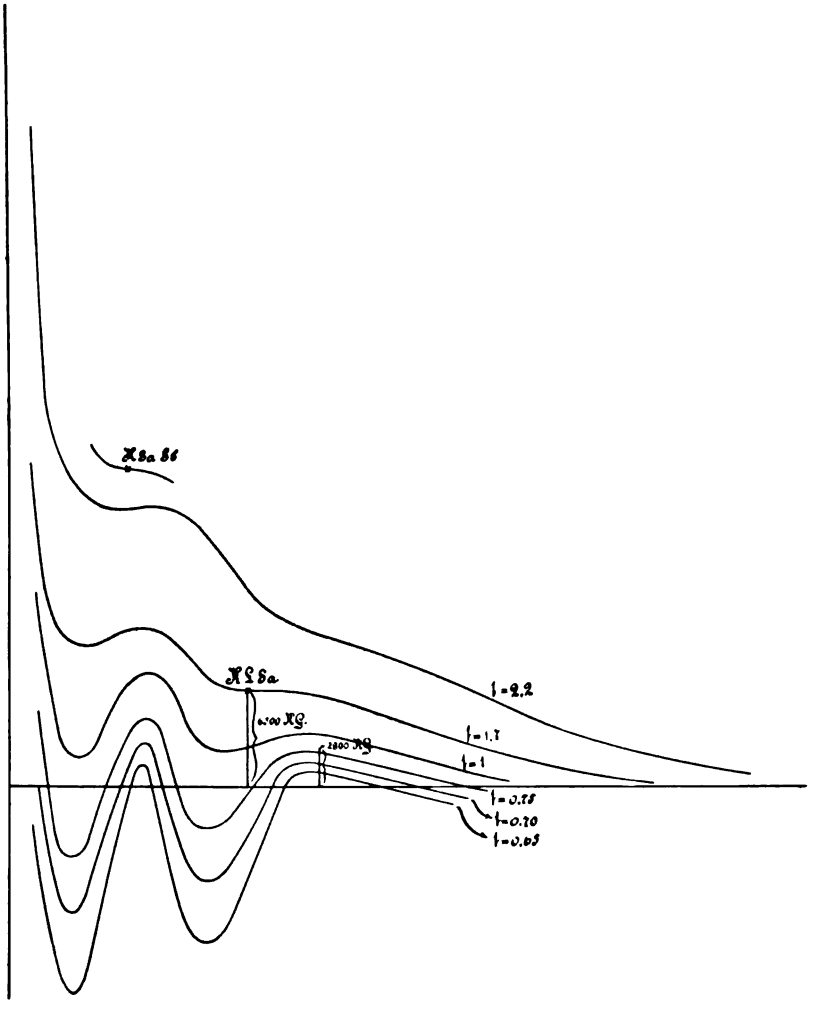
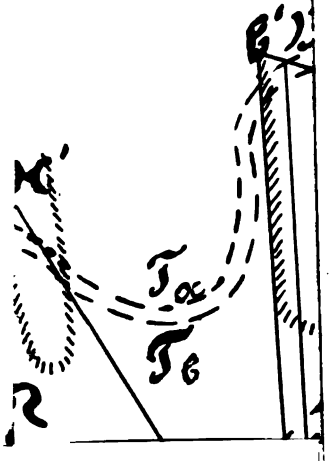


fig. 2

co

ık

continuiteit van den vl
ık van Gibbs."



eenstemming hiermede (ten minste bij 0°) van grootere v waarden naar kleinere en gelijktijdig van kleinere temperaturen naar grootere. Bij verhooging van druk verschuift volgens ons model het maximum van dichtheid naar lagere temperatuur, tevens wordt het minder duidelijk; wat alweder in overeenstemming is met het waargenomene.[1])

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N° 87 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: *„Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het cryogeen laboratorium. VI. De chloormethylcirculatie.*

§ 1. *De chloormethylkookflesch.* Reeds in Med. N°. 14 Dec. '94 werd bij het beschrijven van de cascade van circulaties, welke te Leiden het permanent bad van vloeibare zuurstof voor verschillende metingen leverde, gezegd, dat de daarin gebezigde met chloormethyl werkende refrigerator veel te wenschen overliet. In de jaren toen ik het cryogeen laboratorium te Leiden tot stand bracht, was het benuttigen van vloeibaar gemaakt ethyleen voor het inrichten van een doelmatige circulatie van vloeibare zuurstof een nieuw wetenschappelijk vraagstuk. En dit maakte, dat ik mijne krachten, behalve aan het verkrijgen van een permanent bad van vloeibare zuurstof, voornamelijk aan de ethyleencirculatie wijdde ten einde deze als type van een met een geringe hoeveelheid gas werkende circulatie voor lage temperatuur in te richten. Het wegnemen der meeste gebreken in den eersten cyclus van PICTET, voor welke mijn chloormethylcyclus in de plaats trad, werd dus, voor zoover dit kon, uitgesteld tot de behoefte aan een snellere condensatie van ethyleen dan toen volstrekt noodig was, zich zou doen gevoelen.

Eén principieele verbetering van de cascademethode moest ik echter ook in de chloormethylcirculatie doorvoeren om met succes te kunnen werken. Ik bracht n.l. reeds aanstonds een regenerator bij den chloormethylrefrigerator aan. Regeneratoren zijn, zooals mij later bleek, bij koelmachines reeds door SIEMENS en SOLVAY gebruikt of in patenten vermeld. Doch ik meen dat de systematische toepassing er van op het verkrijgen van vloeibare gassen het eerst door mij is geschied, en dat deze toevoeging van regeneratoren aan de cascademethode, naast die van de andere door mij aangewende hulpmiddelen, de laatste eerst praktisch bruikbaar heeft gemaakt.

---

[1]) AMAGAT. Recherches sur les gaz.
v. D. WAALS. Arch. Néerl. Tom. XII. p. 457.
GRASSI. Ann. d. chim. 3. 31, p. 437. 1851.

De regenerator, waarin de ontwijkende damp van het chloormethyl het door een regeneratorspiraal naar de in chloormethyl gedompelde condensatorbuis gevoerde ethyleen afkoelt, werd in Med. N° 14 met een enkel woord beschreven. Hij is op Pl. IV van Med. No. 51, Sept. '99 afgebeeld en op Pl. II bij de thans gegeven mededeeling, waar verder dezelfde letters gebruikt zijn als in Med. No. 51, onder $\mathfrak{D}$ weder te vinden. Wij voegen in het volgende steeds de letters, die bij de details staan, bij de Gothische, die als verzamelletter op de plaat telkens bij elken toestel slechts een enkele maal geschreven is. $\mathfrak{D}_F$ is de bekende refrigerator (oorspronkelijk voor zwaveligzuur bestemd) van PICTET, $\mathfrak{D}_E$ de regenerator. Bij $\mathfrak{D}_I$ (I, zie Med. N°. 51) stroomt het vloeibare chloormethyl in den condensator, bij $\mathfrak{D}_K$ wordt de chloormethyldamp weggepompt. In de spiraal binnen den regenerator wordt in het op de plaat voorgestelde geval N_2O geleid (aangegeven door dubbel gevederde pijltjes).

Deze refrigerator en regenerator van Med. No. 14, Dec. '94 dient thans bijna uitsluitend nog tot het afschenken van vloeibaar N_2O (verg. Med. No. 51, Sept. '99). Voor het bereiden van vloeibaar ethyleen is met den condensator en de geconjugeerde pomp van de chloormethylcirculatie een refrigerator en regenerator van veel grooter werkend oppervlak en gunstiger bouw verbonden, bij de uitvoering van welke mij de amanuensis van het cryogeen laboratorium, de Heer G. J. FLIM, met veel toewijding ter zijde stond. De beschrijving er van is thans noodig geworden, daar het mogelijk is met deze hulpmiddelen dezelfde hoeveelheid ethyleen veel sneller dan vroeger te doen circuleeren, waarvan in den laatsten tijd bij verschillende metingen partij getrokken is.

Als voorbeeld voor deze nieuwe inrichting diende de in Med. N°. 14 Dec. '94 § 5 beschreven ethyleenkookflesch [1]) waarin de regenerator met den refrigerator tot een geheel vereenigd is.

Op dezelfde wijze zijn de refrigerator en regenerator voor het chloormethyl tot één geheel vereenigd (zie $\mathfrak{C}$ Pl. II voor het buitenaanzicht en Pl. I voor de doorsneden), hetwelk wij kortheidshalve de chloormethylkookflesch zullen noemen. Van de ervaring met de ethyleenkookflesch opgedaan werd tevens partij getrokken, zoodat nu weder op zijne beurt de chloormethylkookflesch het voorbeeld voor een verbeterde ethyleenkookflesch zal leveren. Door de verhouding van het regenerator oppervlak tot het refrigerator oppervlak te vergrooten werd verkregen, dat het chloormethyl den toestel, ook wanneer met volle kracht gewerkt en door een BURCKHARDTpomp (als

[1]) Afgebeeld in de beschrijving van MATHIAS, Rev. Gen. des Sciences 30 Avril 1896, p. 385.

in Med. No. 83, Apr. '03 beschreven) gezogen wordt, op nagenoeg gewone temperatuur verlaat, wat bij de ethyleen kookflesch niet het geval was. Het condenseerend oppervlak binnen in de buis gemeten is circa 0,9 M^2, het regenerator oppervlak evenzoo gemeten, nagenoeg even groot.

De wanden van de kookflesch vormen een aan elkaar gesoldeerd geheel; die van den refrigerator Ca_{10} en Da (zie Pl. I) zijn van 1 mM. dik koper, die van den refrigerator Fa van dun messing (0,5 mM. dik). De hals E van den refrigerator is aan den regenerator vastgesoldeerd en deze weder aan het mondstuk Ga. Door aan den regenerator een vrij aanzienlijke lengte-uitbreiding te geven, bleef het mogelijk de wanden bij de geringe dikte van messing te nemen zonder dat te groote warmtegeleiding langs de wanden te vreezen was.

Het weerstandsvermogen tegen den uitwendigen druk moet, daar de flesch luchtledig gepompt wordt, zeer aanzienlijk zijn. De stevigheid der wanden zelf is in de eerste plaats verhoogd doordat er op kleine afstanden ribben in zijn gedreven, zie Ca_{11} in de hoofdfiguur en het detail van de wand rechts alsmede de doorsnede links. In den kegelvormigen ruimte D is de noodige stevigheid verkregen door zes driehoekige koperen steunplaten (zie hoofdfig. en doorsnede rechts beneden Pl. I) Db_{10} met omgezette kanten Db_{11}, Db_{12}, die eenerzijds op den bodem Ca_2 rusten, anderzijds met drie ringen Dc_1, Dc_2, Dc_3 den kegelvormigen wand van de flesch dragen. Ook het weerstandsvermogen tegen inwendigen overdruk, noodig o.a. wanneer naar lekken gezocht wordt, is versterkt en wel doordat de bodem van den refrigerator tegen de steunplaten gedrukt wordt door vier houten schoorplanken Cd vooral ook ter bescherming van Ca_4, steunende op gekruiste draaglatten C, die met stalen trekdraden Cc_3 aan een ring Cc_0, rustende op den kegelvormigen bovenwand, zie detail figuur beneden rechts, vastgesnoerd zijn.

In tegenstelling met wat bij de ethyleenkookflesch geschiedde, werd hier bij de constructie van de condensatiespiraal niet op den voorgrond gesteld, dat boven alle windingen er van de hoogte van de vloeistof steeds slechts gering zou blijven. Voor het condenseeren van de zuurstof in de ethyleenkookflesch was het vooral wenschelijk de temperatuur van de condensatiespiraal zoo laag mogelijk te doen dalen en dus het ethyleen onder zeer lage spanning te laten koken. En nu levert het geen voordeel op een vacuumpomp den gevormden damp onder zeer lagen druk te laten wegzuigen, wat toch alleen ten koste van een betrekkelijk grooten wrijvingsarbeid kan geschieden, indien het koken toch bij hoogeren druk geschiedt, gelijk het geval is, wanneer zich bij den druk, waaronder gezogen wordt, een merk-

baar hydrostatisch drukverschil voegt, doordat de windingen van de condensatiespiraal, waaraan zich de damp vormt, diep onder den spiegel van de verdampende vloeistof liggen. Voor de chloormethyl-circulatie meende ik, dat het verkrijgen van de allerlaagste temperatuur niet van zoo groot belang was en dat zonder bezwaar ter vereenvoudiging van de constructie een vloeistofhoogte van 20 cM. in den refrigerator kon worden toegelaten, al wordt daarbij ook niet voldoende rekening gehouden met de geringe spanning (hoogstens 20 mM. kwikdruk) onder welke de in de chloormethyl-circulatie ingelaschte BURCKHARDT—WEISS-vacuumpomp ook bij krachtig bedrijf (gewoonlijk wordt met 8 mM. gewerkt) nog zuigt.

De spiraal in welke het ethyleen vloeibaar gemaakt wordt (lang 53 M., inwendige diameter 6.4 mM., wanddikte 0,8 mM.) ligt in twee lagen *Ad—Ae*, *Af—Ag* in den hollen cylindrischen mantel *C'* in welke de kegelvormige refrigerator-flesch *D* beneden eindigt. Tusschen de twee windingen van de spiraal is juist plaats, (zie doorsnede links beneden en de aanzichtfiguur van uit doorsnede door *D* rechts beneden op de plaat), voor de opstijgende buis *Ad* door welke het benedeneinde van de binnenste spiraal *Ac Ad* verbonden wordt met het boveneinde van de buitenste. Aan deze twee cylindervormig opgewonden spiralen is nog een roostervormige spiraal *Ac*, die op den bodem van de kookflesch ligt verbonden. Deze laatste spiraal bevindt zich, wanneer de kookflesch goed gevuld is juist onder het niveau van het daarin door de kraan *N* geschonken vloeibare gas. De spiralen zijn zoo gekoppeld, dat door den druk van het gas al het tot vloeistof verdichte wordt uitgedreven. Wordt de kookflesch steeds zoo hoog gevuld gehouden, dat de roosterspiraal ondergedompeld is, zoo is het voordeelig het laatst den rooster te doen doorloopen. Wenscht men echter desnoods ook met kleinere hoeveelheden te werken, zoo is het beter den rooster het eerst te laten doorstroomen; dit geval is in de teekening afgebeeld. Is de rooster ondergedompeld zoo kan de temperatuur (gewoonlijk —87) van de vloeistof worden afgelezen op de thermometer *O*, waarvan de steel gemakshalve omgebogen is, en die in de met alcohol gevulde buis D_{d_1} gedompeld wordt, die door een daarop met vischlijm geplakte ebonietbuis D_{d_2} tegen warmteuitwisseling met de buitenlucht beschermd is. De inhoud aan vloeibaar gas wanneer cylinderspiraal en roosterspiraal bedekt zijn is 6 Liter, de inhoud van de spiraal 1 Liter.

De kegelvormige ruimte van den refrigerator voorkomt voldoende een te hoog opkoken van de vloeistof, hetwelk bij lage temperaturen aanzienlijk moet zijn, zooals uit de bewegingen van den vlotter te zien is.

De regeneratorspiraal bestaat uit 2 lengten buis B_{b_1} en B_{b_2}, 39 en B_c en B_d 19 M., welke in de ruimte tusschen de buitenwand F_a van den regenerator en de zeer dunwandige ($^1/_8$ mM.) binnen cylinder H (afgebroken door twee houten ringen) gewonden zijn. De inwendige diameter der buizen is 7.5 mM., de wanddikte 1 m.M. De twee spiralen kunnen ook anders gekoppeld dan op de figuur aangegeven is gebruikt worden, wij zullen daarbij echter niet stilstaan. Zij zijn bij de koppeling met spiraal A van een veiligheidsdop A_a (verg. ook de ethyleen kookflesch Med. N°. 14 § 5) voorzien, zoodat springen van de spiralen binnen de kookflesch niet mogelijk is te achten. Op de figuur is gemakkelijk te zien hoe de windingen gelegd zijn om met vermijding van moeilijke constructies een innige aanraking van de opstijgende dampen met de regeneratorspiraal en een voortdurende dooreenmenging van het door de aanraking met het metaal reeds weder iets meer verwarmde en de nog niet verder verwarmde deelen van den damp te verkrijgen en convectiestroomen, die zich over eenigszins grooteren afstand uitstrekken, te voorkomen.

De warmte uitwisseling van den damp, die in den regenerator opstijgt, en het gas, dat in de spiraal wordt aangevoerd, wordt zonder schadelijke wrijving bevorderd doordat boven elken spiraalrooster $B_{b_{11}}$ (zie detail rechts doorsnede en bovenaanzicht) horizontaal een de spiraal doorlatende plaat geperforeerd koper $B_{b_{12}}$ is gelegd, die op de plaats waar de spiraal er door naar beneden gaat aan de spiraal is vast gesoldeerd. In de detailfiguur rechts, doorsnede en gezicht boven op een plaat, is de soldeerplaats bij de snijding van de spiraal van boven naar beneden rechts van $B_{b_{12}}$ te zien. De perforeering van de plaat is eenvoudigheidshalve slechts over een klein deel geteekend. Door houtjes $B_{b_{14}}$ is deze plaat geisoleerd van den volgenden rooster, waarop deze houtjes tevens steunen. Verder is om den stapel geperforeerde platen van buiten eerst katoen daarna perkament papier gewonden, en zoo een geheel verkregen, dat aan de buitenzijde juist in de regeneratorruimte past, zoodat het gas, den weg door den binnencylinder afgesloten vindende, alleen door de geperforeerde platen kan ontwijken. De binnencylinder H is door papier geisoleerd van de geperforeerde platen. Hij is gewoonlijk van boven bij H_b gesloten. Mocht er echter overdruk ontstaan, stel door plotselinge zeer sterke dampontwikkeling of doordat een der zeefplaten dichtgevroren was, zoo kan de damp onmiddellijk langs de veiligheidsklep H_{b_1} waarvan de constructie uit de teekening voldoende blijkt, ontwijken.

De geheele kookflesch hangt even als de ethyleenkookflesch aan het stevige mondstuk G_a waarlangs de damp ontwijkt. Dit rust met

een kraag G_r op een karbeel (zie Pl. II). Van de hoofdafvoerbuis G_a voert een tak G_l langs een grooten doch lichten afsluiter I, waarvan de constructie op de teekening kan worden nagegaan, naar de wijde zuigbuis van een BURCKHARDT—WEISS-vacuumpomp (𝔄 Pl. II) ingericht als in Med. n°. 83 beschreven.

Een tweede minder wijde tak met gewonen afsluiter L, voert naar een der in Med. n°. 14 genoemde geconjugeerde pompen der Société Génèvoise.

Bij het begin van het werken met de chloormethylcirculatie wordt met 𝔅 alleen gewerkt, later met 𝔄 en 𝔅 achter elkaar. Natuurlijk kan men wanneer niet meer vloeibaar ethyleen noodig is, dan vroeger Med. no. 14 Dec. '94 gebruikt werd, volstaan met pomp 𝔅 alleen, en blijft $𝔅_J$ (Pl. II) gesloten.

Een derde tak Gf voert naar een veiligheidsklep K, waarvan de constructie op de plaat genoegzaam kan worden nagegaan en die zoodra de druk boven die van de atmosfeer stijgt de damp naar groote caoutchouczakken $\mathfrak{H}$ Pl. II elk van 500 Liter laat afblazen, die zelf weder met een in kwik gedompelde veiligheidsbuis $\mathfrak{H}_b$ voorzien zijn.

Mocht een plotseling sterke dampontwikkeling plaats hebben of afvoerwegen onverhoopt worden afgesloten, zoo kan de damp door de veiligheidsdop M Pl. I ontwijken. De inrichting van dezen laatsten veiligheidstoestel kan op de naast M geplaatste detailfiguur worden nagegaan. Het aan de benedenzijde tot vlak bij den rand met tin bekleede caoutchoucblad M_{b_1}, geklemd op den rand M_a (waarin om zijdelingsche verschuiving tegen te gaan een rand M_{b_2} is uitgedraaid) rust op de geperforeerde plaat M_e en is dus bestand tegen verlaagden druk; ook door overdruk wordt het niet opgeblazen, omdat de veiligheidsklep M_d daarop drukt. Zoodra de druk waarop de veer ingesteld is (0.15 Atm.) echter overschreden wordt, schiet de klink M_g waarop de veer steunt los, wordt de klep naar boven gedreven en springt het caoutchoucblad.

De soldeernaad van de aansluiting tusschen hoofdafvoerbuis en regenerator is ontlast doordat boven en onder om den regenerator stevige houten ringen zijn gelegd. F_c, F_d nog door ijzeren banden F_{g_1} F_{g_2} versterkt. De bovenste is met drie beugels R_1 aan de kraag bevestigd, be benedenste wordt tegen de bovenste aangehaakt met stalen draden Ff_{10}, met het oog op de verandering met de temperaturen door veertjes Ff_{11} op constante spanning, het midden houdende tusschen het geheele gewicht van den toestel (circa 60 K.G.) en dat van den regenerator,, gebracht. De zooeven genoemde benedenring Fg_1 is door beugels S_a, en S_d, zie hoofdfiguur en detaildoorsnede links, zijdelings gesteund, hij draagt verder een tweede ijzeren band

S_b waarop verschillende kranen geplaatst zijn (Zie ook Pl. II $\mathfrak{C}$).

De kraan N voor het toelaten van het chloormethyl is eveneens op een verlengde S_c van dezen beugel bevestigd. Het meest geschikt hiervoor zou zijn een kraan geconstrueerd op de wijze van die aan de ethyleen kookflesch (zie de beschrijving van MATHIAS l.c. p. 385), voldoende scheen het echter de constructie te volgen, van die in $\mathfrak{D}$, (Pl. II hierbij en Pl. IV Med. n°. 51, afgebeeld in detail in meergenoemde beschrijving l.c. p. 383 n°. 7). De lange spil N_a loopt door de aanvoerbuis $N_{b_{01}}$, voortgezet door $N_{b_{10}}$, van het chloormethyl en wordt met behulp van den schroefdraad in $N_{b_{01}}$ boven den zijdelingschen toevoer N_e' van chloormethyl tegen de opening in den bodem $N_{b_{11}}$ van de buis $N_{b_{10}}$ aangedrukt, wanneer men hem sluiten wil. De kraanbuis N_b steekt los in de daarvoor bestaande buis D_{e_1}, de sluiting wordt op de verdikking $N_{b_{02}}$ met caoutchouc D_{e_2} gemaakt, met 't oog op de verschuiving van de twee buizen tegen elkaar tengevolge der temperatuurveranderingen.

Deze inrichting is bestemd voor het geval dat het chloormethyl op de gewone temperatuur aangevoerd wordt, de kraan N, geisoleerd van de buis D_e, wordt op de gewone temperatuur gehouden door de dikke ijzeren beugel S_c en het caoutchouc blijft aan het boveneinde dus zacht, terwijl het anders, door afkoeling bros geworden, tengevolge der onvermijdelijke verschuiving van N en D_e zou springen. Het chloormethyl op gewone temperatuur toe te laten is altijd noodig, wanneer het niet volkomen zuiver en droog is, zoodat dichtvriezen van de kraan bij afkoeling te vreezen is. Een kraan van het model N is hiertegen goed bestand.

Afschenken van het chloormethyl in de kookflesch met behulp van de kraan N en daarna verdampen door condenseeren van ethyleen in de spiraal is ook een goede handelwijze om de voor de circulatie noodige hoeveelheid te zuiveren, bevriest de kraan daarbij, zoo laat men door L, af te sluiten of desnoods door de flesch langs L met de zakken $\mathfrak{H}$ (Pl. II) in verband te brengen, de druk gelijk aan die van den damkring worden, en neemt N even uit D_e. Voor tot een nieuw gebruik van de flesch na een zuiveringsproces wordt overgegaan droogt men deze met behulp van de buis met kraan T_a.

Wordt het chloormethyl vooraf afgekoeld door langsleiden van een koud gas, zooals bij $\mathfrak{C}'$ op Pl. II naast de hoofdteekening aangegeven is, zoo geschiedt de toevoer door een gewone kraan N_1. Voor den toevoer van het te condenseeren ethyleen dient de kraan T_b, voor den afvoer de in wol gepakte en op hout geplaatste kraan T_c. De kraan T_a dient om de buis A_h, die tot op den bodem van de cylindrische ruimte C voert en bij het schoonmaken en drogen

gebruikt wordt af te sluiten. De stand van het afgeschonken chloormethyl wordt door een drijver P_1 aangegeven, die zich in de centrale buis C_{a_3} door het buisje C_{a_4} in verband met de ruimte, waarin de spiraal ligt, op en neer kan bewegen en door een aluminiumdraad en zijden koordje met een platinadraad P_2 is verbonden met een over een katrolletje Q_b geslagen zijdendraad P_3 waaraan in de glazen buis Q_a een gewichtje P_4 langs een achter de buis Q_a aangebrachte schaal glijdt.

De flesch is ingepakt op dezelfde wijze als de ethyleenflesch (Med. No. 14); hij is eerst met nikkelpapier bekleed en dan met verschillende, waar de afkoeling grooter is, talrijker, lagen van wol, in de teekening Pl. I gemakkelijk kenbaar, tusschen gevernist en vernikkeld papier omwonden, zie C_h, C_i, C_k, C, F_h, F_i, F_k, terwijl door horizontale reepen vilt, in de teekening Pl. I gestippeld, convectiestroomen worden afgesneden. De verschillende omhullingslagen vormen alle luchtdichte afsluitingen, de daardoor ingesloten ruimten zijn echter alle met elkaar verbonden door buisjes, zie C_m, C_n, terwijl de geheele luchtdicht afgesloten en op deze wijze samenhangende ruimte door een droogbuisje Fl in verband staat met de buitenlucht. Van buiten is de buitenste laag wit geverfd.

§ 2. *De chloormethylcyclus.* Eene korte beschrijving hiervan is wenschelijk. Het vloeibare chloormethyl bevindt zich in voorraad in den tubulairen (door stroomend water afgekoelden) condensator $\mathfrak{S}$; de stand van de vloeistof kan op een peilglas $\mathfrak{S}_p$, als bij een stoomketel voorzien met afblaaskranen, (de verbindingsbuis voor vloeibaar chloormethyl $\mathfrak{S}_{p_1}$ moet om te kunnen aflezen, met ijs worden afgekoeld, wat op Pl. II schematisch is aangegeven), voorzien (afgebeeld in de aangehaalde beschrijving l.c. p. 383. N°. 2) worden afgelezen, de druk op een manometer. Een groote afsluitkraan $\mathfrak{S}_{r_1}$, door een filter beschermd, (ter zelfder plaatse afgebeeld onder N°. 9), maakt het mogelijk ook wanneer een flinke stroom vloeibaar chloormethyl door den condensator wordt geleverd, dezen terstond door een kleine beweging af te snijden. Op deze afsluitkraan volgt een regelkraan $\mathfrak{S}_{r_2}$ en daarna vertakt zich de leiding van vloeibaar chloormethyl.

1°. naar den refrigerator $\mathfrak{D}$ die gebruikt wordt om vloeibaar stikstofoxydule te verkrijgen, hetzij op de wijze, die in Med, N° 51, Sept. '99 is beschreven, hetzij gelijk op Pl. II is afgebeeld door afschenken in een vacuumkolf $\mathfrak{U}$, van waaruit het N_2O in andere vacuumglazen kan worden overgeheveld en naar de in andere localen opgestelde toestellen voor metingen overgebracht;

Wat de N_2O-circulatie volgens Med. No. 51 betreft, kan in plaats

van de BROTHERHOOD compressor, die daar gebruikt werd, als $\mathfrak{X}$ ook de kwikcompressor met hulpcompressor, (Med. No. 54) dienen. Op Pl II. is afgebeeld het uitschenken van een klein voorraadbusje $\mathfrak{V}$, 2 K.G. bevattende, gelijk deze gewoonlijk in het laboratorium gebruikt worden. De toestellen waarin het bij $\mathfrak{U}$ afgehevelde N_2O gebruikt wordt, zijn in den regel door de geleiding *App.* met de zakken $\mathfrak{W}$ in verband, uit welke het stikstofoxydule door $\mathfrak{X}$ dan weder in $\mathfrak{V}$ teruggepompt wordt.

2°. naar andere reeds vroeger beschreven toestellen, zoo bijv. een der cryostaten (Med. n°. 51 en Med. n°. 83);

3°. naar de in de vorige § beschreven kookflesch bestemd tot het leveren van vloeibaar ethyleen ($\mathfrak{C}$ Pl. II) hetzij direct, hetzij door den regenerator $\mathfrak{C}'$, waarin het chloormethyl door eenige uit een anderen toestel komende koude damp (aangevoerd langs *In*, afgevoerd langs *Ex* wordt afgekoeld;

4°. naar een in de volgende § nader te beschrijven toestel $\mathfrak{M}$ voor het leveren van een stroom van chloorcalciumoplossing op lage doch zeer standvastige temperatuur.

Volgen wij den chloormethyldamp, die uit deze refrigeratoren en regeneratoren wegstroomt. In het onder 3°. genoemde geval (en soms ook in het onder 2° genoemde, waarvoor de toelaat bij $\mathfrak{B}_i$ dient) wordt hij opgezogen door een op de in Med. n°. 83 beschreven wijze ingerichte BURCKHARDT—WEISS-vacuumpomp $\mathfrak{A}$, en van daar gevoerd naar een der in Med. n°. 14 genoemde geconjugeerde pompen der Société Génèvoise $\mathfrak{B}$, die den damp uit de BURCKHARDT of uit alle andere toestellen ($\mathfrak{D}$ Pl. II en verder sub 2° bedoelde), opneemt, en met welke ook direct uit de kookflesch $\mathfrak{C}$ kan worden gepompt (zie Pl. II en *L* Pl. I) alsmede tusschen hoogdruk en laagdruk cylinder aan een buisvertakking $\mathfrak{H}_1$, welke ten doel heeft uit een der vier reeds genoemde zakken $\mathfrak{H}$, tot het opzamelen en gedurende korten tijd bewaren van gasvormig chloormethyl, waarvan op Pl. II slechts een is afgebeeld, te pompen, terwijl andere zakken aan een of anderen toestel waaruit het chloormethyl bij constanten druk ontwijkt, verbonden zijn. De pomp is voorzien met een verklikker op den laagdrukcylinder, een vacuummanometer tusschen hoogdruk en laagdrukcylinder, en een manometer op den hoogdrukcylinder, benevens verschillende kranen, die bij het luchtledig pompen, drogen en vullen met chloormethyl te pas komen. Op de vacuummanometer $\mathfrak{T}mv$ leest men den druk af van het gas, dat door den hoogdrukcylinder wordt opgenomen. Met cylindervolume en tourental volgt hieruit het onder normale omstandigheden gemeten verplaatste dampvolume in den cyclus, zoodat men voortdurend kan

zien met welke snelheid de vloeistof in den refrigerator verdampt.

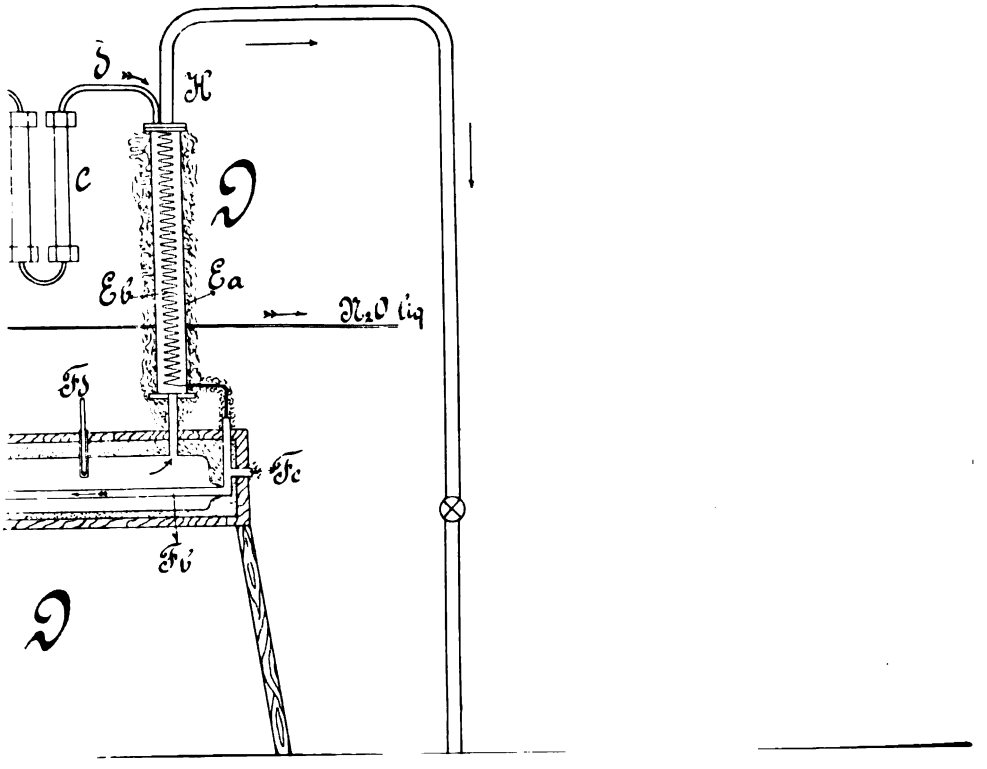
Verder bevindt zich op den hoogdrukcylinder een veiligheidsklep $\mathfrak{X}w$ voornamelijk tot bescherming van den condensator $\mathfrak{G}$.

Het chloormethyl, dat door deze veiligheidsklep ontwijken mocht, wordt opgevangen in de te voren genoemde zakken $\mathfrak{H}$. In den regel gaat al het chloormethyl over in den condensator, waar het door het door de buizen stroomende water uit de waterleiding wordt afgekoeld. Vooraf echter doorloopt het een olievanger $\mathfrak{F}$, die door stoom een weinig verwarmd wordt zie $\mathfrak{G}_{vap}$, zoodat de meegevoerde olie het daarin opgeloste chloormethyl afgeeft. De olie, door verandering van bewegingsrichting afgescheiden, wordt in een flesch $\mathfrak{K}$ afgetapt, waaruit het alsnog uit de olie ontsnappende chloormethyl naar de meergemelde zakken $\mathfrak{H}$ wordt geleid. Boven in den olievanger wordt het gas tusschen platen vilt en in een doos met tusschen gaas opgesloten watten van de laatste sporen olie bevrijd. (Verg. den olievanger van de ethyleencirculatie afbeelding by MATHIAS l.c. p. 383. fig. 1.)

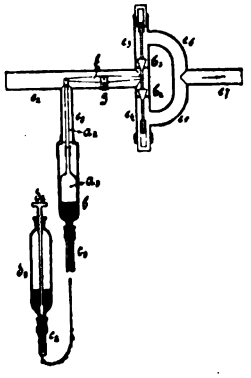
§ 3. *Stroom van chloorcalciumoplossing op standvastige temperatuur beneden* 0°. Gelijk de in Med. n°. 70 beschreven, thermostaat door den regulateur desnoods met andere vloeistoffen te vullen en er meer of minder kwik in te brengen, waarvoor bij P_1 zie plaat bij Med. n°. 70 III, Mei '01, een zijdelingsch buisje met kwikreservoir en kraantje is aangebracht, ook voor hoogere temperaturen dan de gewone kan worden ingesteld (zeer goed tot 60°), is deze ook op lage temperaturen toegepast. De regulateurspiraal wordt dan met benzine gevuld en inplaats van als in n°. 70 water uit de waterleiding wordt afgekoelde chloorcalciumoplossing in het verwarmingsbad geleid. De chloorcalciumoplossing wordt uit een voorraadflesch $\mathfrak{N}$, met filter en drijver, $\mathfrak{N}a$, met behulp van een aan de geconjugeerden compressor $\mathfrak{B}$ gekoppelde zuigperspomp $\mathfrak{S}$, waarvan de klepjes zich bij $\mathfrak{S}_f$ bevinden, terwijl een omgebogen buis het neerdalen van afgekoelde choorcalciumoplossing voorkomt, (Verg. DE HAAS, Diss. Leiden '94) gedreven door den refrigerator $\mathfrak{E}_a$ en den regenerator $\mathfrak{E}_c$ waarbinnen chloormethyl verdampt, hetwelk de toestroomende chloorcalciumoplossing afkoelt.

In den refrigerator stroomt het vloeibare chloormethyl uit den regenerator door het buisje $\mathfrak{E}_{d_1}$ met regelkraan $\mathfrak{E}_{d_2}$ in de binnenruimte, en stroomt het chloorcalcium schroefsgewijs door de buitenste ruimte. In den refrigerator wordt het toestroomende vloeibare chloormethyl afgekoeld door den ontwijkenden damp, die door een wijdere buis $\mathfrak{E}_b$ naar den regenerator ontwijkt, waaruit overkokende vloeistof door een nauwer buisje $\mathfrak{E}_h$ terugstroomt. Ten einde het gevaar te ontgaan,

Pl. II.



dat het afgekoelde chloormethyl tusschen twee kranen, d_2 en de afsluitkraan in de geleiding van af $\mathfrak{G}$, opgesloten bij terugkeer tot de gewone temperatuur den toestel zou doen springen, is een springdop met daarboven geplaatste gesloten buis $\mathfrak{E}_k$ aangebracht, waardoor voor de vloeistof bij 12 atmosfeer door het springen van een dunne plaat een voldoende ruimte voor uitzetting wordt opengesteld zonder dat zij naar buiten kan ontwijken. Tegen den gewonen druk van het chloormethyl zijn de wanden berekend.



De spanning, onder welke het chloormethyl verdampt, en die met het oog op mogelijk uitvriezen uit de chloorcalciumoplossing niet beneden een bepaald bedrag mag dalen, wordt standvastig gehouden met den drukregelaar $\mathfrak{k}$, Pl. II. Door het opstijgen van het kwik in b zie nevenstaande fig. bij het dalen van den druk, wordt de drijver a_1 opgestuwd en de hefboom f om g gedraaid, en de weg voor zuigen afgesloten door de ontlaste dubbele klep h_1 h_2. Een veiligheidsbuis $\mathfrak{k}'$ Pl. II en een bus om onverhoopt meegesleurd kwik op te vangen voltooien de inrichting. Uit den refrigerator $\mathfrak{E}_a$ stroomt het behoorlijk afgekoelde chloorcalcium naar den thermostaat $\mathfrak{M}$, waar het tot de gewenschte lage temperatuur weder wordt verwarmd, om vandaar naar de op constante temperatuur te houden toestel te worden geleid.

Op plaat II is dit een piëzometer omhuld met een cylindrischen vacuummantel, waarbij buiten- en binnenwand verbonden zijn door de koperen veerende doos, die ook bij den vacuummantel in Med. No. 85 is toegepast. Deze mantel blijft vrij van neerslag van waterdamp zoodat de verdeelingen op de piëzometerbuis duidelijk zijn af te lezen; boven den vloeistofspiegel is de vacuummantel door een gewone buis nog ongeveer 50 cM. verlengd, teneinde de chloorcalciumoplossing door eene laag koude lucht van den dampkring af te scheiden.

De toestel bevond zich op circa 25 Meter afstand van den refrigerator in een ander vertrek. Het chloormethyl zelf door buizen naar het verwijderde vertrek te leiden werd minder wenschelijk geacht wegens dan te nemen meerdere voorzorgen tegen brandgevaar.

De chloorcalciumoplossing had een specifiek gewicht van 1,28, het vacuum, waaronder de geconjugeerde pomp $\mathfrak{B}$ werkte, was ingesteld op de temperatuur van —45° in den refrigerator en bleef naar wensch constant. Het pompje verplaatste circa 2 liter chloorcalciumoplossing per minuut. Om temperaturen beneden —20° op grooten afstand van de chloormethylcirculatie standvastig te houden zal een refrigerator van grooter afkoelend oppervlak noodig zijn.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan, over: *„De absorptie en emissie der metalen"*. (Vervolg).

(Deze mededeeling zal verschijnen in het Verslag der September-Vergadering).

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten in het Verslag der Vergadering op te nemen het volgende *Uittreksel van het Rapport, uitgebracht in de Buitengewone Vergadering van heden door de Commissie van advies voor het uitreiken der* BUIJS-BALLOT*medaille*, bestaande uit de Heeren JULIUS, HAGA, P. ZEEMAN, VAN DER STOK en WIND.

In de meteorologische litteratuur der laatste jaren treedt één bepaalde richting van ontwikkeling der Meteorologie zoo sterk op den voorgrond, dat het naar de meening der Commissie voor de hand lag, aan een vertegenwoordiger van deze richting ditmaal de BUIJS-BALLOT-medaille toe te kennen.

De bedoelde richting valt hoofdzakelijk op experimenteel gebied. Het door de meteorologen gedurende een lange reeks van jaren verzamelde waarnemingsmateriaal neemt een omvang aan, die in de oogen van sommigen bedenkelijk schijnt en die een SCHUSTER in de laatste vergadering der British Association zelfs den wensch heeft ontlokt, de meteorologen mochten eens een vijftal jaren hunne waarnemingen staken en gedurende dien tijd met vereende krachten beproeven het voorhanden materiaal grondig te verwerken en een rationeel programma voor de verder te verrichten waarnemingen op te stellen. Ongetwijfeld is deze wensch, wat betreft het staken der waarnemingen, niet ten volle ernstig gemeend geweest en zal ook SCHUSTER toegeven, dat de waarnemingsreeksen, eensdeels als materiaal voor klimatologische studiën, anderdeels als grondslag voor, en voor de toetsing van, toekomstige theorieën op meteorologisch gebied, een blijvende waarde hebben en dat zij niet lichtvaardig mogen worden afgebroken. Maar wáár is het, dat het, ter voorkoming van verspilling van kapitaal en arbeid en ter vermijding van het verloren raken van kostbare gegevens onder een groote menigte van minderwaardige, zeer gewenscht is, bij het voorzetten van oude waarnemingsreeksen voortdurend de waarde daarvan in het oog te houden en nieuwe vooral niet dan op zeer goede gronden op touw te zetten.

Tot voor korten tijd nu wees dat feitenmateriaal, hoe omvangrijk ook, wanneer het werd beschouwd als grondslag voor een rationeele theorie omtrent de groote problemen der Meteorologie — de

algemeene circulatie der atmosfeer en het wezen der cyclonen — een belangrijk tekort aan. In zijn geheel had het, als men niet let op de bergstations, wier beteekenis voor het in het oog gevatte doel in elk geval slechts een beperkte is, alleen betrekking op de benedenste laag der atmosfeer. Daaraan is het te wijten dat omtrent de luchtbeweging in de hoogere lagen, en derhalve omtrent het geheele mechanisme der circulatie, meeningen, die lang geleden door DOVE, MAURY, FERREL, JAMES THOMSON e.a.werden verdedigd op grond van min of meer onvolledige theorieën, zich konden staande houden naast elkaar, hoewel in sommige opzichten met elkaar in strijd. Daardoor ook konden onjuiste voorstellingen omtrent de met de circulatie nauw samenhangende verdeeling der warmte in de atmosfeer hardnekkig blijven bestaan en konden gewichtige, uit theoretische beschouwingen afgeleide gevolgtrekkingen dienaangaande — de Commissie denkt hier in de eerste plaats aan de belangwekkende thermodynamische onderzoekingen van VON BEZOLD — nog niet aan directe waarnemingen worden getoetst.

Als een groote stap in de goede richting moet daarom worden beschouwd het uitbreiden van het meteorologische onderzoek tot de hoogere lagen der atmosfeer. En des te meer moet, in het licht van de aan de uiting van SCHUSTER vastgeknoopte opmerking, deze stap worden toegejuicht, omdat de wijze, waarop hij is gedaan, getuigt van wijs overleg en van een scherp in 't oog gevat doel. Reeds in een vorig decennium aangevangen, is dat onderzoek vooral in het laatste tiental jaren stelselmatig aangevat en op doeltreffende wijze georganiseerd.

Ware een enkel geleerde aan te wijzen als de eigenlijke ziel van dezen nieuwen tak van meteorologisch onderzoek, de Commissie zou niet aarzelen, hem voor de BUIJS-BALLOTmedaille in aanmerking te brengen. Nu dit niet het geval is, doch er velen in de eerste rangen aan hebben meegewerkt, heeft zij gemeend te moeten adviseeren tot het uitreiken van de medaille aan dengene onder deze velen, die naar haar oordeel zich door zijn werk het meest heeft onderscheiden. Hier werd echter — bij het bestaan van groote verschillen in uitwendige omstandigheden, waaronder werd gewerkt, en bij het ontbreken van een zuiveren maatstaf van vergelijking — de keuze moeilijk.

Aan de eene zijde viel de aandacht op den energieken directeur van het uit eigen middelen opgerichte en onderhouden Blue-Hill Observatory, A. LAWRENCE ROTCH, als dengene, die het eerst op groote schaal en systematisch vliegers, voorzien van registreerinstrumenten, in gebruik nam om de waarden der meteorologische elementen ver-

scheiden kilometers hoog in de atmosfeer te leeren kennen, die de practische bruikbaarheid en doelmatigheid dezer methode boven allen twijfel verhief, die verder het voorbeeld gaf van het gebruik van stoomschepen bij de vliegerwaarnemingen om tegemoet te komen aan de bezwaren van te groote of te geringe kracht van den wind, die eindelijk een expeditie op touw zette met het doel om door proeven met vliegers aan boord van een stoomschip te trachten zekerheid te verkrijgen aangaande de beweging der lucht boven de passaatgebieden.

Naast hem moest echter onmiddellijk worden gedacht aan L. Teisserenc de Bort, die, eveneens uit eigen middelen, reeds lang ballontochten organiseerde en later in grooten getale zijne registreerballons, zoogenaamde ballons-sonde, geregeld liet opstijgen, ook buiten Frankrijk, om luchttemperatuur en vochtigheid te bepalen in gebieden, 10 à 15 KM hoog, die daarbij onvermoeid werkte aan de verbetering van het instrumentarium, dat voor de registratie moest dienen, die een „Observatoire de Météorologie dynamique" stichtte te Trappes en die thans, met medewerking van de Zweedsche en Deensche Regeeringen, sinds bijna een jaar bezig is met een stelselmatig onderzoek, door vliegers en ballons, van de atmosfeer boven Jutland en de Deensche eilanden en daarbij reeds op belangrijke resultaten kan wijzen.

Aan de andere zijde verdienen eerbied en bewondering de taaie volharding en het talent, waarmee een H. H. Hildebrandsson sinds 1873 het doel heeft nagestreefd om door een groot net van stations gelijktijdige waarnemingen van wolken te doen verrichten en daaruit de voor de ontwikkeling van de theorie der circulatie noodige kennis van de beweging der bovenlucht te verkrijgen. Begonnen met waarnemingen in Zweden, wist hij, o. a. door te wijzen op reeds niet onbelangrijke aanvankelijke resultaten, allengs ook bij de directiën van buitenlandsche instellingen en bij het „Internationaal Meteorologisch Comité" belangstelling voor zijn plan op te wekken, een belangstelling, welke leidde tot het benoemen van een internationale commissie voor de wolkenwaarnemingen, tot het uitgeven van een „internationalen wolkenatlas", waarin de in hoofdzaak door Hildebrandsson aangeven indeeling der wolkenvormen werd aangenomen en door duidelijke afbeeldingen toegelicht, en ten slotte tot het uitschrijven van simultane wolkenwaarnemingen over de geheele beschaafde wereld gedurende een vol jaar, het „wolkenjaar" 1896—97.

Zeer belangrijk zijn de resultaten, welke door Hildebrandsson uit de wolkenwaarnemingen zijn afgeleid; sommige algemeen gangbare voorstellingen omtrent de bewegingen der bovenlucht willen zij geheel omver werpen. Zij hebben b.v. aan 't licht gebracht dat in de

(noordelijke) gematigde luchtstreek zoowel de boven- als de benedenlucht gemiddeld een wervelbeweging volbrengt om de pool als centrum en van het westen naar het oosten, met een centripetale componente in de benedenste, een centrifugale in de hoogere lagen der atmosfeer — een geheel andere voorstelling dan de vroegere van de zuidwestelijke beneden- en de noordoostelijke bovenstrooming. — Van het „Rapport" over het wolkenjaar is nog alleen een eerste aflevering verschenen.

Vermeld mag ook worden H. HERGESELL, de doortastende, beleidvolle voorzitter van de »Internationale aëronautische Commissie," die in deze hoedanigheid zeer veel heeft bijgedragen tot bevordering van het stelselmatig onderzoek der hoogere luchtlagen, van wien o.a. is uitgegaan het initatief tot de gelijktijdige internationale ballontochten, die sinds November 1900 den eersten Donderdag van elke maand uit een tiental stations worden ondernomen, maar die buitendien ook door eigen onderzoek ijverig deel neemt aan de gemeenschappelijke taak.

Waar het gemakkelijk zoude zijn nog eenige meteorologen te noemen, aan wie de nieuwe tak van onderzoek eveneens zeer veel te danken heeft, schijnt het moeilijk, na al deze mannen van zoo groote verdiensten, een ander aan te wijzen, die méér dan een van hen door zijn arbeid op het beschouwde gebied de Meteorologie aan zich heeft verplicht. De Commissie vindt dien dan ook niet in een enkel persoon, doch wenscht een tweetal, in hunne onderzoekingen verbonden geleerden voor de ter eere van onzen landgenoot ingestelde medaille aan te bevelen, namelijk de uitgevers van het in 1900 in het licht gekomen werk, getiteld; „Die Wissenschaftlichen Luftfahrten des deutschen Vereins zur Förderung der Luftschiffahrt, in Berlin", RICHARD ASSMANN en ARTHUR BERSON.

Wat Uw Commissie heeft doen besluiten, aan dit tweetal boven al de andere genoemden de voorkeur te geven, is voornamelijk groote waardeering van de genoemde publicatie, waarin zij de grondslagen, den gang en de resultaten van hunne hoogst belangrijke reeks van onderzoekingen hebben neergelegd, daarbij ten duidelijkste blijk gevende van groote volharding en ernst bij hun streven, van groote nauwgezetheid en degelijkheid bij de volbrenging hunner taak. Deze publicatie, waarin voorts talrijke nieuwe instrumenten en hulpmiddelen worden beschreven en uitkomsten worden meegedeeld, die reeds dadelijk van groote beteekenis zijn gebleken mag ten volle een standaardwerk worden genoemd.

De ballontochten, in het werk beschreven, zijn van 1888 tot 1899 uitgevoerd en worden verdeeld in 6 voorbereidende tochten

(1881—1891), 40 hoofdtochten (1893—1894) en 29 aanvullingstochten; buitendien werden proeven met een registreerenden ballon-captif en met vrij zwevende registreerballons genomen.

In werkelijkheid zijn hiermede de wetenschappelijke luchtreizen, te Berlijn ondernomen, niet afgesloten. Onder de niet meer in het werk beschrevene vermelden wij de met recht zeer bekend geworden „Hochfahrt" van BERSON en SÜRING, in het bijzonder ondernomen tot verificatie van de instrumenten der vrije registreerballons door vergelijking van de opteekeningen daarvan met directe aflezingen in een gelijktijdig opgelaten bemanden ballon. Daar de vrije registreerballons voor de allergrootste hoogten (tot 20 KM en meer) bestemd zijn, moest de bemande ballon, waarin de parallelwaarnemingen werden verricht, zoo hoog stijgen als eenigszins mogelijk was. Men stelde zich voor tot 10 KM te gaan en bereikte zelfs bijna 11 KM.

Dat aan tochten tot zulk een hoogte bijzondere gevaren zijn verbonden, laat zich bevroeden, wanneer men denkt aan den luchtdruk van ± 200 mM en aan de temperatuur tot beneden —40° C, welke op deze hoogten zijn waargenomen. De hulde, welke uw Commissie aan BERSON heeft toegedacht, geldt dan ook voor een gedeelte den moed en de onverschrokkenheid, waarmede deze onderzoeker, die in zijn geheele werk van een bij uitstek wetenschappelijken aanleg blijk geeft, talrijke malen lijf en leven heeft gewaagd ten behoeve van de ongewone taak, welke hij zich in dienst der Meteorlogie heeft opgelegd.

Terwijl in het uit drie lijvige kwarto-deelen bestaande werk de beschrijving der afzonderlijke ballontochten het geheele tweede deel vult, is het eerste gewijd aan een historisch-kritisch overzicht van de ontwikkeling der wetenschappelijke luchtreizen, aan een beschrijving van de constructie der ballons en der instrumenten en van de waarnemings- en reductiemethoden, en eindelijk aan opgaven van de bij de waarnemingen verkregen getallen en van de door de ballons afgelegde wegen. Het derde deel behelst de schifting en kritische bewerking van de waarnemingsgetallen, behandeld onder verschillende hoofden als: luchttemperatuur, vochtigheid, wolkenvorming, windsnelheid en -richting, zonnestraling en luchtelectriciteit, en wordt afgesloten door een hoofdstuk van de hand van VON BEZOLD, getiteld: „Theoretische Schlussbetrachtungen".

Hier mag niet worden nagelaten, met waardeering te vermelden de namen ook van BASCHIN, BÖRNSTEIN, GROSS, KREMSER, STADE en SÜRING, die allen tot de samenstelling van het groote werk hebben bijgedragen en ook persoonlijk aan de wetenschappelijke luchtreizen hebben deelgenomen.

Een kort overzicht van de voorloopig verkregen uitkomsten van meer algemeene strekking mag hier niet achterwege worden gelaten.

1°. Waar men vroeger wel gemeend heeft, dat de temperatuur in de hoogere lagen der atmosfeer naderde tot een grenswaarde van — 35 à 50°, zijn er bij deze onderzoekingen geen aanwijzingen omtrent het bestaan van zulk een grens, doch wèl temperaturen, aanmerkelijk lager dan de genoemde, aan het licht gekomen.

2°. In de benedenste lagen der atmosfeer neemt de temperatuur naar boven in 't algemeen minder snel af dan aan het zoogenaamde convectieve evenwicht zou beantwoorden; boven de 4000 M. echter wordt de afneming sterker en schijnt zij tot de adiabatische grenswaarde van 1° C. per 100 M. te naderen. Dit laatste is in overeenstemming met een door Von Bezold op theoretische gronden uitgesproken vermoeden, terwijl het eerste kan worden verklaard uit invloed van straling en processen van condensatie en verdamping.

De gevonden temperatuurverdeeling is in zeer bevredigende overeenstemming met de door Teisserenc de Bort gevondene, maar wijkt aanmerkelijk af van de vroeger door Glaisher bepaalde.

3°. De dagelijksche temperatuurwisseling is op 2500 M. hoogte reeds tot minder dan $^1/_{10}$ van haar amplitude aan de aardoppervlakte geslonken.

Van de jaarlijksche temperatuurwisseling neemt de amplitude in de benedenste laag van 500 M vrij snel af. Daarboven is het minder een afnemen van deze amplitude dan wel een toenemende vertraging van het temperatuurmaximum en -minimum, wat in het oog valt. Op 4000 M hoogte schijnen de hoogste en laagste temperatuur ongeveer in het midden van September en Maart te komen.

De niet-periodieke temperatuurwisselingen zijn in de hoogere lagen nauwelijks minder sterk dan aan de oppervlakte der aarde.

4°. Veelvuldig komen, niet alleen beneden, maar ook hooger in de atmosfeer, lagen voor, waarin de temperatuur niet af- maar toeneemt met de hoogte. Men heeft daar „omkeeringen" tot een bedrag van zelfs 16° C waargenomen.

Niet zeldzaam ook is het voorkomen van lagen, waarin de temperatuur naar boven sneller afneemt dan aan het convectieve evenwicht beantwoordt. Opmerkelijk is de groote dikte, tot zelfs van 2500 M, welke deze „niet stabiele" lagen somwijlen bezitten.

5°. In overeenstemming met de door Hann voor het Alpengebied gevonden uitkomsten is gebleken, dat boven Midden-Europa, zoowel des winters als des zomers, de temperaturen op gelijke hoogten in anticyclonen in 't algemeen hooger zijn dan in cyclonen. Dit geldt althans voor hoogten tot 8 KM. Daardoor is bevestigd de reeds bij

de meeste meteorologen bestaande overtuiging dat de cyclonen met hunne opstijgende en de anticyclonen met hunne neerdalende luchtstroomen in den regel niet eenvoudig aan temperatuursverschillen hun ontstaan te danken kunnen hebben. Verder is echter ook gebleken dat de daling der temperatuur boven de anticyclonen, hoewel aanvankelijk zwakker, bij grootere hoogten sterker is dan boven cyclonen, zoodat niet is uitgesloten dat in de zéér hooge gebieden der atmosfeer de temperatuur boven de anticyclonen lager kan zijn dan boven de cyclonen.

6°. Duidelijk zijn bijna altijd geconstateerd lagen van geheel verschillende constitutie en herkomst in de atmosfeer.

7°. De vochtigheid neemt naar boven in het algemeen sterker af dan HANN uit waarnemingen van bergstations en van GLAISHER had afgeleid.

8°. Belangrijke gegevens zijn verkregen omtrent den bouw en het ontstaan der wolken, in verband met de andere meteorologische elementen en met de algemeene weersgesteldheid.

9°. De windsnelheid neemt toe met de hoogte, sterk in de lagen beneden 1000 en boven 3000 M, daartusschen minder sterk. Op 5000 M was zij gemiddeld 4.5-maal zoo groot als beneden.

Belangrijke gegevens ook werden verkregen omtrent het verschil in windrichting tusschen de lagere en hoogere streken der atmosfeer.

10°. De oppervlakte eener wolkenlaag gedraagt zich voor het zich daarboven uitstrekkende gebied thermisch en electrisch soortgelijk als de aardoppervlakte.

11°. Het electrische potentiaalverval schijnt in groote hoogten af te nemen en tot nul te naderen. Dit resultaat uit slechts weinige waarnemingen afgeleid, is later bevestigd.

Behalve het initiatief tot, en de organisatie en leiding, gedeeltelijk ook de uitvoering, van dit belangwekkende onderzoek, is in 't bijzonder aan ASSMANN te danken de constructie van den aspiratiethermometer en -psychrometer, welke eerst vertrouwbare temperatuurs- en vochtigheidswaarnemingen in ballons onder de meest verschillende omstandigheden heeft mogelijk gemaakt. Het is gebleken, dat bij vroegere ballontochten (van GLAISHER b.v.) in de aanwijzingen der thermometers wel fouten tot zelfs van 15° zijn voorgekomen ten gevolge van bestraling.

Eindelijk moet nog worden gewezen op de invoering door ASSMANN van de hoogst doelmatige „Platz-ballons", van gummi vervaardigd, welke als vrije registreerballons tot zelfs 20 à 30 KM kunnen opstijgen om op deze hoogte te bersten en, voorzien van een valscherm,

met het door hen gedragen instrument langzaam naar de aardoppervlakte terug te keeren.

Is in het bovenaangevoerde misschien reeds voldoende grond gelegen voor het toekennen der onderscheiding aan ASSMANN en BERSON, zoo mag Uw Commissie niet nalaten ook nog te wijzen op de resultaten, die het Aëronautische Observatorium te Tegel bij Berlijn, naar ASSMANN's ontwerp in 1899 gesticht, onder zijn voortreffelijke leiding reeds heeft opgeleverd. Hier is een geregelde waarnemingsdienst georganiseerd voor het onderzoek der bovenlucht met behulp van vliegers, vlieger- en „Platz"-ballons, waarvan de uitkomsten dagelijks worden gepubliceerd en sinds den aanvang van dit jaar ook tot maandelijks in het licht komende grafische overzichten worden verwerkt.

Wanneer het onderzoek der hoogere luchtlagen nog vele belangrijke gegevens kan opleveren voor ons inzicht in het mechanisme der atmosferische verschijnselen — waaraan bijna niet valt te twijfelen — dan schijnt daartoe wel in de eerste plaats zulk methodisch werken als te Tegel geschiedt bevorderlijk, vooral wanneer het daar gegeven voorbeeld navolging vindt in een aantal andere stations.

In het observatorium te Tegel werkt BERSON als „ständiger Mitarbeiter" met ASSMANN, den directeur, samen.

Een der nieuwste uitkomsten, te Tegel verkregen, moge nog worden vermeld. In het voorjaar van 1902 opgelaten registreerballons leerden tusschen 12 en 16 KM hoogte een temperatuur-omkeering tot een bedrag van 9° kennen. Dit schijnt te wijzen, in die streken der atmosfeer, op een aequatoriaalstroom welke, nog boven het gebied der cirruswolken verheven, moest ontsnappen aan de waarnemingen van HILDEBRANDSSON.

Bijna gelijktijdig werd de temperatuur-omkeering op een hoogte van ruim 10 KM door TEISSERENC DE BORT boven Frankrijk waargenomen.

De Commissie vertrouwt dat het aangevoerde voldoende is om U een denkbeeld te geven van het wezen en het belang van het nieuwe veld en de nieuwe methode van onderzoek en U de overtuiging te schenken dat de ontwikkeling dezer laatste bijzonder veel heeft te danken aan de beide het laatst op den voorgrond gestelde geleerden.

Zij heeft ten slotte de eer te rapporteeren dat naar haar eenstemmig oordeel de BUYS-BALLOTmedaille behoort te worden uitgereikt aan RICHARD ASSMANN, Directeur van het Aëronautisch Observatorium te Tegel, en ARTHUR BERSON, vasten medewerker aan die inrichting, tot huldiging van de groote diensten, die zij aan de ontwikkeling

der Meteorologie hebben bewezen, niet alleen in hun gemelde hoedanigheid, maar ook en bovenal als uitgevers van het werk, getiteld: „Die wissenschaftlichen Luftfahrten des deutschen Vereins zur Förderung der Luftschiffahrt, in Berlin", en als degenen, die in de in dit werk beschreven onderzoekingen het grootste aandeel hebben gehad.

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(21 Juli 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 26 September 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen.
Secretaris: de Heer J. D. van der Waals.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 268.

In Memoriam P. M. Brutel de la Rivière en C. K. Hoffmann, p. 269.

Ph. van Harreveld Jr.: „Het indringen der wortels van los liggende kiemende zaden in kwik." (Aangeboden door den Heer J. W. Moll), p. 271. (Met één plaat).

H. E. de Bruyn: „Feiten ter opsporing van de bewegingsrichting en den oorsprong van het grondwater onzer zeeprovinciën." Beschouwingen over de conclusiën der mededeeling van den Heer Eug. Dubois (aangeboden in de vergadering van 27 Juni jl.), p. 287.

Th. H. Behrens: „Het gedrag van plantaardige en dierlijke vezels tegenover teerkleurstoffen", p. 295.

W. H. Julius: „De periodiciteit der zonneverschijnselen en de daarmede samenhangende periodiciteit in de variaties van meteorologische en aardmagnetische elementen, verklaard uit dispersie van het licht", p. 300.

A. Smits: „Het beloop der oplosbaarheidskromme in het gebied der kritische temperaturen van binaire mengsels." (Aangeboden door den Heer H. W. Bakhuis Roozeboom), p. 335.

A. F. Holleman: „Over de bereiding van cyclohexanol", p. 345.

A. F. Holleman en J. Potter van Loon: „Over de benzidine-omzetting", p. 348.

A. F. Holleman en J. W. Beekman: „Over het fluorbenzol en eenige zijner derivaten", p. 353.

H. W. Bakhuis Roozeboom: „Over de stol- en omzettingsverschijnselen in de stelsels NH_4NO_3, $AgNO_3$ en KNO_3, $AgNO_3$", p. 358.

H. W. Bakhuis Roozeboom: „Over het stelsel bromium + iodium", p. 361.

Jan de Vries: „Over de harmonische krommen, welke bij een gegeven vlakke kubische kromme behooren", p. 363.

H. Raken: „De omzetting van diphenylnitrosamin in p. nitrosodiphenylamin en hare snelheid." (Aangeboden door den Heer C. A. Lobry de Bruyn), p. 367.

Th. Weevers en Mevr. C. J. Weevers—de Graaff: „Onderzoekingen over eenige xanthinederivaten in verband met de stofwisseling der plant". (Aangeboden door den Heer C. A. Lobry de Bruyn), p. 369.

J. Boeke: „Over de ontwikkeling van het myocard bij Teleostei." (Aangeboden door den Heer T. Place), p. 374. (Met één plaat).

E. F. van de Sande Bakhuyzen: „Onderzoek omtrent de fouten der maanstafels van Hansen-Newcomb in de jaren 1895—1902" (2e mededeeling), p. 381.

W. H. Keesom: „Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. I. Over het calibreeren van manometer- en piëzometerbuizen, p. 391. II. Over het bereiden der mengsels en de samendrukbaarheid bij kleine dichtheden." (Aangeboden door den Heer H. Kamerlingh Onnes), p 401.

J. van de Griend Jr.: „Rectificerende krommen." (Aangeboden door den Heer J. Cardinaal), p. 414. (Met één plaat).

Uittreksel uit een schrijven van den Heer V. Williot betreffende het werk van den Heer D. Bierens de Haan: „Théorie, propriétés, formules de transformation et méthodes d'évaluation des intégrales définies", p. 424.

Aanbieding eener verhandeling van den Heer K. Bes: „La dépendance ou l'indépendance d'un système d'équations algébriques", p. 425.

Aanbieding van boekgeschenken, p. 426.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer HOOGEWERFF heeft bericht gezonden dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

a. een schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 20 Juli ll. vergezeld van een missive van den Minister van Buitenlandsche Zaken en van den Belgischen Gezant, waarin opgave gevraagd wordt van Instellingen, wetenschappelijke Genootschappen enz., welke in aanmerking zouden komen om van wege het Sterrekundig Observatorium in België te ontvangen belangrijke werken met betrekking tot „Astronomie et Physique du globe." Daar eenigszins spoedig antwoord verwacht werd, is deze brief door het Bestuur beantwoord.

b. Verslag van de Vergadering der Internationale Associatie der Akademiën gehouden op 4 en 5 Juni 1903, benevens verzoek om goedkeuring van de door die vergadering benoemde Commissie voor de Hersenanatomie. Aan dit verzoek is gevolg gegeven.

c. Schrijven van den Heer V. WILLIOT te Montreuil s. B. inhoudende eenige opmerkingen omtrent enkele formules in het werk van den Heer BIERENS DE HAAN, getiteld: „*Théorie, propriétés, formules de transformation et méthodes d'évaluation des intégrales définies.*" Een uitttreksel van dit schrijven zal in het verslag worden opgenomen.

d. Dankzegging van de Heeren R. ASSMANN en A. BERSON voor de hun verleende onderscheiding door toewijzing aan hen van de BUYS BALLOT-Medaille.

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van twee Leden der Akademie

P. M. BRUTEL DE LA RIVIÈRE en

CHRISTIAAN KAREL HOFFMANN.

Beide berichten zijn met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit schrijven zegt de voorzitter het volgende :

Mijne Heeren !

Het is een droeve taak onze eerste Vergadering na de zomermaanden te moeten aanvangen met de herdenking van twee onzer medeleden die ons sedert de laatste Vergadering zijn ontvallen.

P. M. Brutel de la Rivière een onzer rustende leden, stierf den 29 Juni op 76 jarigen leeftijd. Aanvankelijk voor den zeedienst opgeleid, studeerde hij later in de Wis- en Natuurkunde aan de Leidsche Universiteit en werd daarna benoemd tot hoogleeraar aan het Koninklijk Instituut voor de marine te Willemsoord, waar hij geruimen tijd werkzaam was tot zijn gezondheidstoestand hem drong zijn ontslag te nemen. Voor het onderwijs bewerkte hij een leerboek der mechanica. Trouw bezocht hij onze vergaderingen en vooral de ouderen onder ons zullen hem in vriendschap herdenken.

Dieper trof ons het verlies van ons zooveel jonger medelid Christiaan Karel Hoffmann die den 27en Juli plotseling uit zijn werkkring werd gerukt.

Te Heemstede in 1841 geboren, studeerde hij eerst in de geneeskunde aan het Athenaeum te Amsterdam, waar hij zich dadelijk met zooveel vrucht op de anatomie toelegde, dat hij al spoedig tot assistent bij het onderwijs in dat vak werd benoemd. Hij promoveerde aan de Universiteit te Utrecht doch begaf zich daarna naar Göttingen om zich verder in de zoölogie en vergelijkende anatomie te bekwamen. Hij promoveerde daar tot doctor in de zoölogie op een proefschrift over de anatomie der echinen en spatangen.

In Nederland teruggekeerd practiseerde hij gedurende korten tijd als psychiater in het gesticht te Meerenberg, doch kon zich al spoedig, eerst als prosector onder ons overleden medelid ZAAYER, daarna als conservator aan het Museum voor natuurlijke historie, aan zijn lievelingsvak wijden. Na het vertrek van SELENKA werd hij te Leiden in 1875 tot hoogleeraar benoemd, nadat hij kort te voren tot lid onzer Afdeeling was gekozen.

In al de sedert dien tijd verloopen jaren heeft HOFFMANN onvermoeid gearbeid voor de wetenschap en voor zijn onderwijs. Alleen in de vacantie nam hij eenige rust, maar overigens was hij den ganschen dag op zijn laboratorium met zijne leerlingen en met zijne onderzoekingen bezig.

De vergelijkende anatomie, doch vooral de embryologie, was het onderdeel van zijn vak, waarmede hij zich bij voorkeur bezig hield en wat hij daarin heeft gedaan getuigen verschillende werken en kleinere en grootere verhandelingen ook in de werken onzer Akademie door hem uitgegeven. Ik kan die niet naar waarde schatten, maar meer dan eens vernam ik van zeer bevoegde zijde dat HOFFMANN op het gebied der embryologie een grooten welverdienden naam bezat.

Zijn dood was een zware slag voor zijne leerlingen en zijne vele vrienden, want HOFFMANN was bij die allen geliefd, en geen wonder! Vrij van alle ijdelheid, wars van alle eerbewijs, zoodat hij zelfs geruimen tijd in den vreemde ging doorbrengen om alle huldebetoon bij gelegenheid van zijn 25-jarig professoraat te ontgaan, leefde hij alleen voor de wetenschap en voor anderen.

Waar hij meende nuttig te kunnen zijn was hij voor een ieder die hem kende altijd tot hulp met woord en daad bereid, die hulp nimmer opdringend, maar altijd daar ter plaatse waar hij wist dat hij goed kon doen; en zijn nobel ongekunsteld karakter, zijn totaal gemis van egoïsme verdubbelde de waarde van wat hij deed.

Ik wil niet uitwijden over de leegte die hij achterlaat en voor zijne leerlingen en voor zijne collega's in engeren zin aan de Leidsche hoogeschool, maar ik ben overtuigd dat ook hier zijn heengaan diep wordt betreurd en de herinnering aan den geleerde en aan den edelen man ons lang zal bijblijven.

Plantkunde. — De Heer MOLL doet eene mededeeling, namens den Heer PH. VAN HARREVELD, assistent aan het botanisch laboratorium te Groningen over: *„Het indringen der wortels van los liggende kiemende zaden in kwik."*

De eerste, die beschreef dat groeiende kiemwortels in kwik kunnen dringen, was JULES PINOT in 1829. Hij legde zaden van verschillende soort in een dun waterlaagje op kwik, en nam waar, dat bij de kieming een aantal wortels in het kwik drongen.

Zijne proeven waren in tweeërlei opzicht van belang. Ten eerste uit physiologisch oogpunt: het indringen der kiemwortels in een vloeistof van zoo groot soortelijk gewicht als het kwik bewees, dat bij den groei aanzienlijke krachten werden ontwikkeld. En ten tweede uit physisch oogpunt: de zaden lagen los, en toch werden de kiemwortels door de opwaartsche persing niet uit het kwik gelicht.

Men dient deze twee resultaten van PINOT's proeven goed uit elkaar te houden. Over het eerste is later veel gewerkt; SACHS en andere onderzoekers gebruikten telkens kwik, om een grooten en gelijkmatigen weerstand te bieden aan den met kracht omlaag groeienden wortel. Over het tweede punt, de physische paradox van den wortel, die zonder steunpunt in 't kwik dringt, is na WIGAND in 1854 niet meer gepubliceerd. PINOT zelf was alleen getroffen door het tweede resultaat van zijn proef, het indringen bij losse ligging. Daar dit verschijnsel niet volgens physische wetten verklaard kon worden, riep hij de levenskracht te hulp, zooals in dien tijd nog zeer gebruikelijk was.

De vitalistische school had echter een grooten bestrijder gevonden in DUTROCHET [1]). Deze verklaarde PINOT's proeven voor niet geloofwaardig. Verschillende onderzoekers bevestigden evenwel de waarneming. Daarop gaven in 1845 DURAND en DUTROCHET van het zonderlinge feit een verklaring, die algemeen werd aangenomen. Hoewel WIGAND in 1854 opnieuw verzekerde, dat PINOT's waarneming juist was en nog altijd op verklaring wachtte, schonk men er geen aandacht meer aan. PINOT werd vaak geciteerd voor zijn eerste resultaat; voor de verschijnselen bij losse ligging verwees men hoogstens naar de bestrijding door DURAND en DUTROCHET.

Toen ik nu las, met welk een verwondering WIGAND de juistheid van PINOT's waarnemingen moest constateeren, deed ik de proeven eens na. Ik vond, dat PINOT inderdaad gelijk had. De verklaring der schijnbare physische tegenstrijdigheid is thans echter gemakkelijk te geven; een „levenskracht" is daarbij niet noodig.

[1]) J. SACHS, Geschichte der Botanik 1875. pag. 550.

In de oudere literatuur over geotropische verschijnselen stuit men op zoo tegenstrijdige meeningen over het indringen bij losse ligging, dat het misschien niet ondienstig is, de literatuur daarover beknopt samen te vatten. Daarna zal ik de verschillende meeningen toetsen aan de werkelijke verklaring.

Historisch Overzicht.

Op 23 Februari 1829 werd door JULES PINOT een verhandeling over het indringen van kiemwortels in kwik ingezonden bij de Parijsche Academie van Wetenschappen. De Academie benoemde een commissie van 3 leden, om deze verhandeling te onderzoeken.

PINOT deed zijne proeven in den „jardin du Roi" nog eens over, in 't bijzijn van twee dezer commissieleden. Ook vertoonde hij voor één lid der commissie nog een nieuwe proef, om zijne conclusies tegen mogelijke tegenwerpingen te beveiligen. In een brief aan de Academie van 27 Juli 1829 gaf hij hiervan een beschrijving. Verhandeling en brief schijnen niet gedrukt te zijn. PINOT publiceerde echter een kort verslag van zijn eerste verhandeling, tegelijk met een uittreksel uit zijn brief over de nieuwe proef, in de Revue Bibliographique van Juli 1829 [1]).

Volgens dit verslag richtte hij zijne proeven aldus in: Een bakje, 18 mM. diep en 10 mM. breed, werd gevuld met kwik en op het kwik een dun laagje water gegoten. Het bakje stond in een schoteltje met water, en hierover werd een kleine klok gezet. Zaden van Lathyrus odoratus, geweekt in water, werden op het kwik geplaatst met den navel naar het kwikoppervlak toe.

De waterlaag op het kwik was voldoende om de kieming te onderhouden, maar was toch zoo dun mogelijk om het rotten der zaden niet in de hand te werken. Bij de kieming drongen nu de worteltjes der los liggende Lathyruszaden tot een vrij aanzienlijke diepte in het kwik zonder het zaadje omhoog te lichten. Ook met

---

[1]) Revue Bibliographique pour servir de complément aux Annales des sciences naturelles; par M. M. Audouin, Ad. Brongniart et Dumas. Année 1829 page 94—96.

Deze Revue Bibliographique is slechts in de jaren 1829, 1830 en 1831 verschenen. Bij vele exemplaren is elk der 3 jaargangen gebonden in één der 3 deelen, die jaarlijks van de Annales des sciences naturelles verschenen. Daar zij echter een afzonderlijke pagineering hebben, kan men bij citeering niet volstaan met het noemen van bladzijde en deel der Ann. d. sc. nat., zooals HOFMEISTER (1860), CIESIELKI (1872) en anderen doen. A. P. DE CANDOLLE noemt in zijn Physiologie végétale II. pag. 828 noot (1) deze Revue Bibl. verkeerdelijk: Ann. sc. nat., Bull., hetwelk verwarring kan doen onstaan met het „Bulletin des sciences naturelles et de géologie", dat van 1824 (T. I) tot 1831 (T. XXVII) verschenen is.

andere soorten zaad gelukte de proef; de indringing bedroeg soms meer dan 8 of 10 mM. Werd het opgroeiende stengeltje echter met een dropje zwavelzuur gedood, dan kwam het worteltje bovendrijven.

Om te onderzoeken, in hoeverre het gewicht van het zaad en de adhaesie aan het vochtige kwikoppervlak de oorzaak van dit indringen kon zijn, bedacht PINOT nog de volgende proef, beschreven in het uittreksel van zijn brief. Een zilveren naald hing in zijn midden zeer beweeglijk op een as. Aan het eene uiteinde werd een kiemend Lathyruszaad gestoken, aan het andere einde een verschuifbaar wasbolletje, dat juist evenwicht met het zaadje maakte. Het zaad hing omstreeks 2 mM. boven een vochtig kwikoppervlak, een klokje hield weder de lucht vochtig. Het kiemen ging nu wat langzamer, maar het worteltje bereikte toch het kwikoppervlak; vervolgens drong het als bij de los liggende zaden in het kwik, zonder het balansarmpje omhoog te stuwen. Voor deze proef was Lathyrus gekozen, omdat bij dit zaad de zaadlobben niet uitgroeien. Het gewicht kon het indringen niet bewerken, daar het wasbolletje er evenwicht mee maakte; en evenmin de adhaesie van zaadlobben en kwik, daar dezen elkaar niet raakten.

PINOT gaf de feiten, zooals hij ze waarnam; aan een verklaring zeide hij, zich niet te willen wagen. Dat hij er echter wel niet afkeerig van zou geweest zijn, de levenskracht daarbij te gebruiken, bleek uit zijn mededeeling over het zwavelzuur: zoodra hij 't kiemplantje daarmee doodde, kwam het worteltje aan de oppervlakte van het kwik drijven.

PINOT deelde zijn ontdekking nog mede aan de „Société de Pharmacie de Paris," die een uittreksel van zijn brief gaf in het Bulletin harer werkzaamheden in de zitting van 15 Augustus 1829 [1]).

Hetzelfde bericht staat in Flora van dat jaar [2]), in het Edinburgh new philos. Journal [3]) en in Annalen der Gewächskunde [4]).

Deze publicatie's trokken algemeen de aandacht: 1°. omdat er uit bleek, dat wortels met groote kracht naar beneden groeien, en 2°. omdat onverklaard bleef, hoe de zaden een steunpunt vonden tegen de opwaartsche persing van het kwik. Terwijl het laatste de landgenooten meer bezig hield, werden eenige buitenlanders vooral getroffen door het eerste. Zoo deed CLAAS MULDER te Franeker de proeven na, en gaf een vertaling van PINOT's bericht uit de Revue

---

1) Journal de Pharmacie et des sciences accessoires, T. XV 1829 pag. 490—491.

2) Flora oder Botanische Zeitung, XII'er Jahrgang Zweiter Band 1829 pag. 687—688.

3) The Edinburgh New Philosophical Journal, July—October 1829 pag. 376—377.

4) Annalen der Gewächskunde, Bd. IV pag. 407—408.

Bibliographique tegelijk met de beschrijving van zijn eigen proeven in het najaar van 1829 [1]).

Hij nam „bierglaasjes" van ruim 5 cM. middellijn (MULDER spreekt van „N. duimen", d. z. nieuwe duimen of centimeters) en vulde ze 4 cM. hoog met kwik, waarop een laagje water lag met duiveboonen („Vicia faba minima") en boekweit. De boekweitwortels drongen niet in het kwik, zij bleven een maand lang over de oppervlakte voortkruipen. Toen de duiveboonen stengeltjes van 2 cM. lang hadden, zaten er 5 met de wortels in 't kwik; de rest lag er op, maar had er toch blijkbaar wel in gezeten.

Om het omkantelen nu te voorkomen, werden eenige der kiemplanten van Vicia met rechte wortels uitgezocht en met den wortel gestoken door gaten van een platte dunne kurk, die op het water boven het kwik dreef. Vooral tusschen den glaswand en het kwik zag hij nu het indringen van bijwortels.

Zijn conclusie is, „dat deze proeven een nieuw bewijs opleveren, dat de ingeschapene neiging van den wortel, om in eene richting van boven naar beneden te groeien, als eene levenswerking, van inwendige kracht afhankelijk, te beschouwen is, die door uitwendige omstandigheden wel belemmerd, gewijzigd, ja bijna onkenbaar gemaakt, maar geenszins weggenomen of vernietigd kan worden." [2])

MULDER denkt alleen aan de kracht, waarmee de wortels omlaag groeien. De physische paradox ontsnapt aan zijn aandacht, ofschoon PINOT's proef met de zilveren naald daar juist den nadruk op legde. Door het gebruiken van groote zaden, oude uitgegroeide kiemplanten en een kurkschijf hebben zijne proeven dan ook slechts een oppervlakkige overeenkomst met die van PINOT. Een kort verslag van MULDER's proeven door C. MORREN werd opgenomen in de Revue Bibliographique [3]); ook in Linnaea staat een uittreksel van zijn stuk. [4])

H. R. GOEPPERT te Breslau deed evenals MULDER de proeven na, toen hij in FRORIEP's Notizen für Natur- und Heilkunde Nr. 530 Aug. 1829 pag. 154 een bericht las over PINOT's proeven. Hij beschreef zijne proeven in een stuk, getiteld „Ueber das Keimen der Samen auf Quecksilber" [5]). GOEPPERT nam erwten en haver; alleen de hoofdwortels der erwten maakten een kleinen indruk in het kwik, de

---

[1]) Bijdragen tot de natuurkundige Wetenschappen, verzameld door H. C. VAN HALL, W. VROLIK en G. J. MULDER. Vierde deel 1829 pag. 428—437.

[2]) l. c. pag. 436.

[3]) Revue Bibliographique. Dec. 1830, pag. 129—130.

[4]) Linnaea Bd. 5, pag. 191 van het „Literatur-Bericht".

[5]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gartenbaues, VIIter Band 1831, pag. 204—206.

overige wortels kropen over 't oppervlak. Beter dan met PINOT's zilveren balansje wilde hij nu de zwaarte van 't zaad elimineeren, door de zaden te leggen in gaten van een houten kruis, dat boven 't kwik in een spits toeloopend glas geklemd was. Hij lette dus evenmin als MULDER op de physische paradox van PINOT, want de wrijving van het zaad in de gaten van 't houten kruis ging nu de opwaartsche persing van 't kwik tegen. Zelfs werkte GOEPPERT met een Hyacinthenbol!

Boven werd reeds gezegd, dat in Frankrijk juist het los liggen der zaden de aandacht trok, omdat het een steun voor de „levenskracht" scheen te leveren. Door DUTROCHET was de groote strijd hiertegen aangebonden, en deze was er dus direct op uit, het gevaar af te wenden. Hij deed PINOT's proeven na en kreeg een negatief resultaat. Daarop deelde hij op 16 November 1829 het volgende mee aan de Académie des sciences, waarvan hij correspondeerend lid was. [1]) „Par les journaux et particulièrement par les Annales d'expériences présentées à l'Académie" [2]) had hij vernomen, dat plantenwortels dieper in kwik zouden dringen dan met hun zwaarte overeenkwam, dus door een physiologische werking. Hij deed deze proeven met zorg na, maar kreeg volstrekt niet het resultaat van den schrijver. Nooit ging het worteltje dieper dan met het gewicht overeenkwam; en als het na een paar dagen zwart werd en stierf, kwam het ook niet boven drijven. De schrijver moest zich totaal vergist hebben; er viel niets toe te schrijven aan een physiologische of vitale werking.

In deze vergadering der Académie deelde MIRBEL mede, dat de commissie van onderzoek de proeven ook had nagedaan, doch daarbij hetzelfde resultaat kreeg als DUTROCHET [3]). Deze verklaring is in strijd met wat PINOT van de commissarissen gezegd had in zijn brief

---

[1]) Revue Bibliographique. Dec. 1829, pag. 146—147.

[2]) Een tijdschrift van dien naam is mij niet bekend. Eerst in 1835 is de Académie begonnen, de verslagen van hare zittingen te drukken, d. z. de Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Van hare Verhandelingen, getiteld „Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France", is de nieuwe serie reeds in 1818 begonnen, maar daarin komen volstrekt niet alle ingekomen Mémoires voor. Van sommige jaren staat er een verslag van de werkzaamheden der Académie in; in dl. XI 1832 staat het verslag over 1828, in dl. XVI 1838 het verslag van 1830 en 1831, maar juist van een verslag over 1829 is in de tusschenliggende deelen niets te vinden Toch leest men in de „Analyse des travaux de l'Académie pendant l'année 1831" in Tome XVI 1838, pag. CCI: „Dans l'analyse des travaux de 1829, on a déjà donné une description...", waaruit zou volgen, dat het verslag van 1829 wèl verschenen was.

[3]) Revue Bibl. Déc. 1829 pag. 147.

aan de Académie van 27 Juli 1829. Ook heeft de commissie géén geschreven verslag uitgebracht [1]).

DUTROCHET was blijkbaar geen onbevooroordeeld waarnemer, toen hij PINOT's proeven herhaalde. Zij waren lastig voor de nieuwe richting, waarvan hij een baanbreker was.

Een belangrijk deel der waarnemingen van DUTROCHET op verschillend gebied is later valsch gebleken. En bij al den lof, dien SACHS hem terecht geeft, voegt hij er toch bij, dat DUTROCHET „sich oft durch seine eigenen Vorurtheile beirren liesz" [2]).

Onderwijl bleef de kwestie onbeslist, want DUTROCHET gaf slechts een ontkenning, geen verklaring. Op 9 Dec. 1829 las hij zijn bericht nog voor in de Société de Pharmacie de Paris [3]).

In 1832 verscheen de Physiologie végétale van A. P. DE CANDOLLE, die een korte beschrijving gaf van de proeven van PINOT en MULDER [4]). Ten onrechte meende hij, dat PINOT de zaden fixeerde, want diens zilveren naald was een beweeglijk balansje. Uit MULDER's proeven trok hij 't besluit, dat de wortels door hun „stijfheid" in 't kwik drongen; de teere boekweitworteltjes waren dan niet stijf genoeg om in te dringen. Tegenover een indringen bij losse ligging stelde hij de ontkenning van DUTROCHET.

Verschillende leerboeken uit dien tijd, zooals van BISCHOFF, LINDLEY, TREVIRANUS en MEYEN, vermeldden niets over de proeven met kwik. DUTROCHET zelf sprak er ook in 't geheel niet over in zijn Mémoires pour servir à l'histoire anatomique et physiologique des végétaux et des animaux, 1837.

Op 27 Mei 1844 echter werd door PAYER een stuk bij de Académie ingezonden, getiteld „Mémoire sur la tendance des racines à s'enfoncer dans la terre, et sur leur force de pénétration". Hierin beschreef hij zijne proeven, die de waarnemingen van PINOT schenen te bevestigen. De verhandeling zelf schijnt weer niet gedrukt te zijn; een uittreksel gaf PAYER echter in de Comptes rendus [5]), terwijl een

---

1) Comtes rendus T. XX 1845 pag. 1258.

2) SACHS, Geschichte der Botanik 1875 pag. 555.

3) Journal de Pharmacie Tome XVI 1830 pag. 28.

4) A. P. DE CANDOLLE. Physiologie végétale Tome II 1832 pag. 827—828.

5) Comptes rendus. Tome XVIII. 1844. pag. 993—995. HOFMEISTER geeft pag. 933 op in plaats van pag. 993; men vindt deze fout in de volgende stukken:

HOFMEISTER, Ber. der kön. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig XII 1860 pag. 203.

HOFMEISTER, Pringsh. Jahrb. III 1863 pag. 105.

HOFMEISTER, Die Lehre von der Pflanzenzelle 1867 pag. 284.

A. B. FRANK, Beiträge zur Pflanzenphysiologie, 1868 pag. 22.

TH. CIESIELKI, in Cohn's Beiträge zur Biologie der Pflanzen I, 2 1872 pag. 11.

A. SCHOBER, Die Anschauungen über den Geotropismus der Pflanzen seit Knight, 1899 pag. 9.

uitvoerig rapport er over voorkomt in de Comptes rendus van 1845 [1]).

PAYER construeerde een toestel om de diepte te bepalen, waartoe een kiemwortel in het kwik kon dringen. Daarvoor nam hij kwiklagen van willekeurige dikte, van onder begrensd door een waterlaag. In een glazen bakje werden namelijk een of meer platinagaasjes horizontaal bevestigd, waarop een lapje tulle of katoen werd gelegd. Het bakje werd tot het lapje gevuld met water; bij sommige proeven was er olie of slechts lucht in; daarna werd het kwik op het lapje gegoten. De spanning van het benedenste kwikoppervlak was groot genoeg, dat het kwik niet door de mazen geperst werd.

PAYER liet nu zaden van verschillende soort kiemen in de waterlaag op het kwik. Straks zal blijken, dat hij de zaden daarbij eenigszins bevestigde. Van sommige zag hij de wortels door een kwiklaag van zelfs 2 cM. dikte dringen en in de onderliggende waterlaag te voorschijn treden. Van andere zaden bleven de wortels over het kwik kruipen, van nog andere drongen ze slechts eenige millimeters in. PAYER besluit hieruit, dat de wortels een verschillende „indringingskracht" bezitten, die niet afhangt van verschillen in gewicht, stijfheid of grootte. Het gewicht kan de oorzaak niet zijn; want als men de wortels uit het kwik neemt, zinken ze niet weer in. Zij blijven drijven en alleen het groeiende deel kan weer indringen. Stijfheidsverschillen kunnen het onderscheid niet veroorzaken, evenmin als verschillen in grootte. Want wortels van sterkers (Lepidium sativum) dringen wèl, die van boekweit niet in, hoewel de laatsten grooter, stijver en zwaarder zijn dan de eersten.

Van de commissie, die verslag moest uitbrengen over deze verhandeling van PAYER, was DUTROCHET (sinds 1831 gewoon lid der Académie) rapporteur. Het verslag bleef een tijdlang uit en onderwijl leverde DURAND op 24 Maart 1845, d. i. bijna een jaar later, een verhandeling in bij de Académie, waarin hij de tegenstrijdige meeningen tot overeenstemming meende te kunnen brengen. DURAND zegt in het uittreksel van zijn „Mémoire sur un fait singulier de la physiologie des racines" [2]) o. a. het volgende over de proeven van PINOT, MULDER en PAYER: „J'avais toujours vu là, au contraire, une de ces expériences trop légèrement faites et illégitimement imposées à la science, dont elles faussent ou paralysent les inductions: un fait à rayer des catalogues physiologiques." Hij wil die proeven daarom overdoen en er de normale verklaring van geven. Tusschen bevestigde en los

---

[1]) Comptes rendus Tome XX 1845 pag. 1257—1268.

[2]) Comptes rendus Tome XX 1845 pag. 861—862.

liggende zaden maakt hij behoorlijk onderscheid. Hij geeft het volgende overzicht van de gevallen, die zich kunnen voordoen.

1°. Het zaad is boven het kwik bevestigd; dan dringt de wortel loodrecht in het kwik, tot meer dan 4 cM. diep.

2°. Het zaad ligt los. Hieronder 2 gevallen:

A. Het bereikt den rand van het kwikoppervlak; dan dringt de wortel tusschen kwik en glas, vastgehouden door den zijdelingschen druk van het kwik.

B. Het blijft middenop. Hieronder weer 2 gevallen:

a. Het kwikoppervlak blijft zuiver; dan zinkt de wortel niet dieper in dan met het gewicht overeenkomt.

b. Er vormt zich een resistent buigbaar laagje op het kwik uit de oplosbare stoffen van 't zaad, die bij verdamping van het water op 't kwik achterblijven; dan kan de wortel indringen, daar dit laagje het zaad vastkleeft en fixeert.

Het geval *a* deed zich voor bij de proeven van DUTROCHET en bij die van de commissie voor de verhandeling van PINOT; het geval *b* bij PINOT en MULDER. Bij MULDER drong boekweit niet in, omdat deze weinig of geen oplosbare stoffen aan het water meedeelde. Zoo brengt DURAND alle gevallen van een indringen boven het gewicht terug tot het eerstgenoemde geval, de bevestiging der zaden.

Blijkens het Rapport van DUTROCHET spreekt DURAND nog van „une adhérence capillaire entre la graine et la surface du mercure," [1]) die aan het zaadje eenigen steun geeft bij het indringen van den kiemwortel, als het waterlaagje bijna verdampt is. 't Is niet duidelijk, of hij hiermee het verdwijnende waterlaagje bedoelt, dan wel het resistente laagje, dat hij even later tot verklaring gebruikt van het geval onder *b*.

Op 28 April 1845, een maand later dus, verscheen één rapport over de verhandelingen van PAYER en DURAND gezamenlijk; DUTROCHET was rapporteur. [2]) 't Was ondertusschen gebleken, dat PAYER niet duidelijk het verschil had gevoeld tusschen kiemproeven op kwik met los liggende zaden en met ten deele gefixeerde zaden. Hij had nl. in zijn Mémoire niet vermeld, dat zijne kiemwortels door gaatjes in een kurklamel waren gestoken of in een laagje watten lagen; pas later, op 15 April 1845, had hij dit aan de commissie verklaard. PAYER verklaarde bovendien, dat hij het woord „indringingskracht" slechts in een oppervlakkige beteekenis gebruikte, en dus niet aan een speciale levenskracht dacht.

Over PAYER's proeven behoefde men dus niet meer ongerust te

[1]) Comptes rendus Tome XX 1845 pag. 1263.

[2]) Comptes rendus Tome XX 1845 pag. 1257—1268.

zijn, vooral niet nu DURAND een uitleg had gegeven aan de proeven van PINOT. Daar toch zou het kiemplantje vastgeplakt geweest zijn, doordat een kleefpleister ontstond uit oplosbare stoffen van het zaad met kwik. In zijn rapport zegt DUTROCHET [1]: „La couche dont il est ici question est une mixtion avec le mercure des substances organiques qui ont été dissoutes dans l'eau." „Telle est, selon M. DURAND, la cause de la pénétration de la radicule dans le mercure lorsque la graine est déposée sur la surface de ce métal couvert d'un peu d'eau; il faut que la graine soit agglutinée à la surface de ce métal par le moyen d'un enduit qui s'y forme pour que cette pénétration ait lieu. Lorsque le mercure conserve son poli, les radicules ne s'y enfoncent jamais au delà de ce qui est déterminé par la pesanteur des graines."

Zoo was de paradox onder de bekende natuurwetten teruggebracht.

De zaak scheen voorgoed van de baan, toen in 1854 nog éénmaal een onderzoeker de waarnemingen van PINOT bevestigde. ALBERT WIGAND te Marburg schreef in zijne „Botanische Untersuchungen" een hoofdstuk, getiteld „Versuche über das Richtungsgesetz der Pflanze beim Keimen" [2]. Daarin noemde hij de proeven van PINOT, MULDER en DUTROCHET, zonder de literatuur over dit onderwerp te citeeren. Hij zeide, dat PINOT en MULDER de zaden bevestigden, dat DUTROCHET daarentegen de zaden los liet liggen en toen ook een negatief resultaat kreeg [3]. Blijkbaar nam hij deze verkeerde meening omtrent PINOT over uit RÖPER's vertaling van DE CANDOLLE's Physiologie végétale.

WIGAND durfde nauwelijks bekennen, dat hij ook zaden los op het kwik had laten kiemen, zoo zeer was hij overtuigd van de onmogelijkheid van het welslagen der proef [4]. Maar het resultaat was ontwijfelbaar, vandaar dat hij toch zijne proeven beschreef.

De kiemplanten groeiden in een zeer dunne waterlaag op het kwik, of op droog kwik in een met waterdamp verzadigde atmosfeer. Sommige wortels drongen tot ½ „Zoll" [5] diep loodrecht in het kwik. Andere groeiden scheef in het kwik, of eerst loodrecht en dan meer horizontaal, of de spits kwam weer boven het kwik uitsteken, of zij groeiden eerst horizontaal en dan loodrecht er in. Een groot

---

1) Idem pag. 1264.

2) Botanische Untersuchungen von DR. ALBERT WIGAND, Braunschweig 1854 pag. 131—166.

3) Idem pag. 136.

4) Idem pag. 137.

5) 12 Linien = 1 Zoll = 27,075 mM.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

In 1867 schreef HOFMEISTER, dat het indringen van groeiende wortels in kwik bij PINOT en PAYER veroorzaakt werd door de strekking van het hypocotyle lid, „wie bereits DURAND und DUTROCHET erschöpfend gezeigt haben." [1])

Kiemproeven op kwik kwamen in de volgende jaren nu zeer aan de orde, ter bestrijding van HOFMEISTER's theorie der positieve geotropie. Deze ging namelijk evenals de theorie van KNIGHT uit van de stelling, dat de worteltop een plastische geaardheid had, en daarvoor was het indringen van kiemwortels in kwik geen aangenaam feit. Zoo ontstond de felle strijd tusschen HOFMEISTER en FRANK, [2]) waarbij zich de stukken van N. J. C. MÜLLER [3]), N. SPESCHNEFF [4]), TH. CIESIELKI [5]), SACHS [6]), SAPOSHNIKOW [7]) en WACHTEL [8]) aansluiten. FRANK nam evenals WIGAND van DE CANDOLLE [9]) weer de verkeerde meening over, dat PINOT zijne zaden bevestigde [10]) en sloot zich overigens geheel bij DURAND en DUTROCHET aan [11]). Met de los liggende zaden bemoeide niemand hunner zich; evenmin vindt men er iets over in de latere leer- en handboeken. In 1899 gaf Dr. A. SCHOBER een geschiedkundig overzicht der hypothesen over de geotropie, waarin hij ook de kiemproeven op kwik behandelt [12]). Over los liggende zaden wordt daar echter niet uitgeweid.

Verklaring van het Verschijnsel.

Het indringen der wortels van volkomen los liggende zaden in kwik is slechts door weinige onderzoekers geconstateerd. Blijkens het voorgaande historisch overzicht geschiedde dit alleen door PINOT en WIGAND.

MULDER, GOEPPERT en PAYER gaven steun aan het zaad, door de kiemwortels te steken door gaten in een kurkplaat (MULDER en PAYER), in een houten kruis (GOEPPERT), of door de zaden in of op een watte-

---

1) W. HOFMEISTER. Die Lehre von der Pflanzenzelle, 1867, pag. 283 Anm. 4.

2) Bot. Ztg. 1868 en 1869.

3) Bot. Ztg. 1869, 1870 en 1871.

4) Bot. Ztg. 1870.

5) COHN's Beiträge zur Biologie der Pflanzen I, 2 1872.

6) Arb. des bot. Inst. in Würzburg I, 3 1873.

7) Referaat in Bot. Jahresbericht XV, 1 1887; minder uitvoerig in Bot. Centralblatt Band 33, 1888.

8) Bot. Centralblatt Band 63, 1895.

9) Physiologie végétale II, 1832, pag. 82.

10) Beiträge zur Pflanzenphysiologie, Leipzig 1868, pag. 5.

11) Idem pag. 22.

12) Die Anschauungen über den Geotropismus der Pflanzen seit KNIGHT. Hamburg 1899. pag. 9 en 18.

[illegible] opwaartsche [illegible] aan de opper- [illegible] door de [illegible]

[illegible] gedaan [illegible] beschrijving [illegible] gebruikte [illegible] dus [illegible] kwik [illegible]

[illegible] er [illegible] zoveel [illegible] water [illegible] dan [illegible] gaan. [illegible]

[illegible] sterkers [illegible]

[illegible] kwik of [illegible] een [illegible] Zo [illegible] van [illegible] kwik [illegible] na [illegible] erwt [illegible] zaten [illegible] kwik. [illegible] na [illegible] 4 m.M. [illegible]

[illegible] 5 [illegible] 7 m.M.

[illegible] plantjes

om en werden uit het kwik gelicht, zooals dit bij de groote meerderheid der kiemplantjes van 't begin af aan geschiedde. De proeven liepen dus spoedig af. Daardoor leverde het later optredende zwartworden en sterven der worteltjes en het rotten en schimmelen der zaden weinig bezwaren op. Het kwik moest echter volkomen zuiver zijn, anders staakten de worteltjes te spoedig hun groei en werden bruin. De zuivering geschiedde met verdund salpeterzuur.

Bij deze proeven waren sommige wortels zoo diep in het kwik gedrongen, dat het door 't gewicht alleen der kiemplantjes niet verklaard kon worden. Zoo diep als bij WIGAND gingen mijne worteltjes echter niet. Het bleek nu al spoedig, door welke omstandigheden de in het kwik gedrongen kiemplantjes zich onderscheidden van de andere. Zij lagen nl. niet geheel vrij, maar tegen een ander zaadje aan; rondom en tusschen beide zaadjes was het water capillair opgestegen en gaf door de spanning van zijn concave oppervlak eenige bevestiging aan het zaad. De moleculaire krachten van het water boden dus een weerstand tegen de opwaartsche persing van het kwik.

DURAND berekende, met welke kracht kiemplantjes van LATHYRUS odoratus door 't kwik omhoog werden geperst Voor een cylindrisch worteltje van $\frac{3}{4}$ m. M. doorsnede bedroeg de kracht per m. M. lengte $\pi \left(\frac{3}{8}\right)^2 \times 13{,}6 = 6$ m.G.; bij een lengte van 20 m.M. dus 120 m.G.

Men kan het volume der worteltjes bij benadering bepalen uit de lengte en de dikten op verschillende plaatsen; of door de afgesneden worteltjes te wegen (het spec. gew. is omstreeks gelijk één). Het dunner worden van het worteltje naar den top maakt de inhoudsberekening uit diktemetingen nogal onnauwkeurig. Voor approximatieve waarden controleeren de twee methoden elkaar echter voldoende.

Voor worteltjes van Lathyrus van 5 tot 7 m.M. lengte vond ik volumina van 5 tot 8 m.M^3; de opwaartsche persing in kwik is dan 68 tot 109 m.G. De Lathyrusplantjes wogen omstreeks 200 m.G.

Sterkersworteltjes van 5 tot 9 m.M, hadden volumina van 1 tot 2 m.M^3; de opwaartsche persing is dan 14 tot 27 m.G. De sterkersplantjes wogen, voordat de gezwollen zaadhuid nog afgevallen was, omstreeks 17 m.G.; na het afvallen 8 m.G. [1])

De gewichten der plantjes worden echter aanzienlijk verminderd, doordat zij in het water liggen met deelen, die veel volumineuzer

[1]) De afgevallen zaadhuid weegt alleen omstreeks 16 m.G., blijkbaar doordat hij dan met capillair vastgehouden water gevuld is.

zijn dan het worteltje. Als men de opwaartsche persing van het waterlaagje er aftrekt, blijft het gewicht over, dat met de opwaartsche persing van het kwik vergeleken moet worden. Bij Lathyrus zal dit gewicht dan nog wel de overhand behouden. Bij sterkers echter is er een meer of minder groot tekort. Voor de diepere inzinkingen van WIGAND en PINOT wordt dit tekort nog grooter, doch het blijft een klein bedrag, dat gemakkelijk door de moleculaire krachten van het water geleverd kan worden. Als het kiemplantje over een uiterst kleinen afstand wordt opgeheven, moet het oppervlak van het capillair tegen het zaad opgestegen water langs den geheelen omtrek vergroot worden. De capillair-constante van water is 8,8, dus is daartoe voor elken m.M. van den omtrek van het opgestegen water een kracht van 8,8 m.G. noodig.

Deze omtrek is bij het gezwollen zaad van sterkers 14 mM., bij Lathyrus omstreeks 29 mM. lang, zoodat een kracht van meer dan 100 mG. voorhanden is om verschillen van opwaartsche persing en gewicht te compenseeren.

Daarvoor is echter noodig, dat het zaadje of plantje niet te gemakkelijk kan omkantelen. Het omkantelen is een draaiing om een horizontale as, waarbij het wateroppervlak niet vergroot behoeft te worden. De verticale component van de oppervlaktespanning helpt dus niet, om het omkantelen en daardoor uitlichten van het plantje te voorkomen. Dit draaien wordt bezwaarlijk gemaakt door capillaire opstijging van het water tusschen twee dicht bijeen liggende kiemplantjes, of tusschen den glaswand en de kiemplant; dit water toch heeft een meer horizontaal oppervlak, dat bij 't kantelen vergroot moet worden. Tegen den glaswand ziet men dan ook het vaakst de wortels indringen, waarbij ook de wrijving tusschen wand en wortel door den eenzijdigen horizontalen druk van het kwik het indringen vergemakkelijkt.

Hoe dunner het waterlaagje, des te dichter liggen de aangrijpingspunten van oppervlaktespanning en opwaartsche persing bij elkaar, des te korter is ook de hefboomsarm, waarmee een zijdelingsche component van de opwaartsche persing op een wat schuin staanden wortel werkt om het plantje om te kantelen. Bij een volkomen vrij liggend zaad zal het indringen wel mogelijk zijn, maar er zal in 't gunstigste geval slechts een labiele evenwichtstoestand bestaan. Het indringen bij vrij liggende zaden blijft dus meestal uit, niet omdat bij 't indringen van den wortel de opwaartsche persing het gewicht van 't plantje spoedig overtreft, maar omdat door draaiing het plantje wordt uitgekanteld.

PINOT kreeg dadelijk zoo'n goed resultaat, omdat zijne kwikbakjes

zoo klein waren, slechts 1 cM. breed. Ik deed de proeven dus ook op deze wijze na: Van een glazen buis van 1 cM. doorsnede werden stukjes afgesneden en van onderen gesloten door een kurkje. Deze bakjes werden met kwik gevuld en in elk een geweekt zaadje van Lathyrus of van sterkers gelegd met zoo weinig mogelijk water. Het capillair opgestegen water plakte nu het zaadje tegen den glaswand en de wortel drong gemakkelijker in, omdat het kantelen nu veel moeilijker ging. Als ik de zaden met het worteltje naar 't midden van het bakje zette, groeide dit in 't kwik zelf omlaag, niet tusschen den glaswand en het kwik.

Pinot nam nog een afdoende maatregel om het kantelen te beletten en tegelijk het gewicht van 't zaadje te elimineeren, nl. door de boven beschreven proef met de zilveren naald. Ik deed deze proef op de volgende wijze, zie fig. 1. Van aluminiumblik werd een plat balansjukje gemaakt van 6½ cM. lengte, met een uitgedraaid koperen dopje rustend op een stalen stift. Aan 't eene einde werd een kiemend Lathyruszaad gestoken, aan 't andere een stukje paraffine vastgesmolten dat evenwicht maakte met het zaad. Vlak onder het zaad was een kwikbakje gezet met zéér weinig water op het kwikoppervlak. Door een tweede bakje, gevuld met water, en door een klokje over alles heen, werd de lucht vochtig gehouden. De wortel drong na eenige dagen 7 mM. diep in het kwik door, zonder dat het balansje omhoog ging. Door bij- en afsmelten werd het stukje paraffine nu en dan weer in evenwicht gebracht met het groeiende kiemplantje, nadat dit laatste met filtreerpapier was afgedroogd. De opwaartsche persing van 't kwik, die meer dan 100 mG. bedroeg, maakte nu evenwicht met de oppervlaktespanning van het capillair opgestegen water. Zij kon zelfs nog heel wat grooter zijn, want op den anderen balansarm kon ik nog omstreeks 100 mG. gewicht leggen bij het stukje paraffine, voordat het plantje uit het kwik werd gelicht.

We kunnen thans verklaren, hoe de verschillende onderzoekers zulke volkomen tegenstrijdige berichten konden geven.

In de eerste plaats mogen we vertrouwen stellen in de resultaten van Pinot (1829). De beschrijving van zijne proeven geeft den indruk, dat hij nauwkeurig waarnam.

Dutrochet (1829) heeft de proeven niet met zooveel volharding nagedaan, als noodig is om een goed resultaat te krijgen.

De proeven van Mulder (1829) waren te grof en voor het probleem van Pinot waardeloos. Van Goeppert (1831) geldt hetzelfde.

Payer (1844) gebruikte een kurkplaat of een watteprop op een dikke waterlaag, zoodat de latere schrijvers ten onrechte altijd

PINOT en PAYER in één adem noemen. Zijn boven beschreven proef met een kwiklaag boven een waterlaag is aardig bedacht. Ik deed die na en gebruikte gelakt ijzergaas in plaats van een platinagaasje. De wortels der aan spelden in kurken gestoken zaden van Lathyrus en Phaseolus groeiden zeer fraai door het kwik heen in het water; zie fig. 2. Het kwik is in de figuur onduidelijk door het lapje, dat op het gaas ligt. Het lapje werd namelijk binnen het glazen bakje omlaag geduwd, om de aan spelden gestoken zaden te laten zien.

PAYER vermeldde, dat de wortels niet weer in het kwik drongen als men ze er uit nam. PINOT en WIGAND beweerden juist het tegendeel. Dit is nu gemakkelijk te verklaren. De laatsten lieten de zaden werkelijk los liggen, en de oppervlaktespanning bleef gelijk werken, als het plantje weer op dezelfde wijze in het kwik gezet werd. De kiemplanten van PAYER echter waren bevestigd; ze drongen veel dieper in het kwik en als men ze er uit haalde, kregen ze niet zoo gemakkelijk denzelfden steun terug.

DURAND (1845) gaf de verklaring, die een groote oude kiemplant op kwik hem aan de hand deed. De plant had er namelijk zoo lang op gestaan, dat er een samenhangend laagje op het kwik was ontstaan, dik genoeg om de plant eenigszins te helpen bevestigen. Dat echter alle kiemplantjes, wier wortels in 't kwik drongen, door zoo'n laagje aan het kwik vastgeplakt zouden zitten, is niet waar. Het indringen grijpt na korten tijd plaats, als het kwikoppervlak nog spiegelend is.

DUTROCHET (1845) nam DURAND's verklaring aan en nam proeven over de vorming van het aanklevende laagje. Hij stelde zich echter niet de vraag, of in de waargenomen gevallen altijd zulk een „pleister" aanwezig geweest was.

WIGAND (1854) heeft zonder twijfel de resultaten van PINOT verkregen. In zijne overwegingen verwarde en compliceerde hij echter het vraagstuk, evenals MULDER gedaan had. Daardoor schonken de latere onderzoekers niet veel aandacht aan den zoo stellig door hem uitgesproken paradox. Waar hij spreekt van het indringen in droog kwik, is dit stellig niet letterlijk op te vatten; de geweekte zaden houden een laagje water rondom zich verzameld.

HOFMEISTER (1860) bestudeerde het indringen van wortels in kwik in verband met zijn theorie van den plastischen worteltop. Hij kreeg niet het resultaat van PINOT en WIGAND en nam de verklaring aan van DURAND, ook door DUTROCHET geaccepteerd.

Latere onderzoekers volgden allen het oordeel van HOFMEISTER.

PH. VAN HARREVELD. Het indringen der wortels van los liggende, kiemende zaden in kwik.

Fig. 1.

Fig. 2.

Aardkunde. — De Heer De Bruyn geeft eenige beschouwingen over de conclusiën der mededeeling (aangeboden in de vergadering van 27 Juni j.l.) van den Heer Eug. Dubois: *„Feiten ter opsporing van de bewegingsrichting en den oorsprong van het grondwater onzer zeeprovinciën"*.

In de laatste vergadering werd een mededeeling van den Heer E. Dubois ingediend, welke een vraagstuk van groot algemeen belang behandelt, nam. de aanwezigheid van geschikt drinkwater in de provincie Holland. Hoewel het vele verdienstelijke in die mededeeling gaarne erkennende en met vele conclusiën geheel instemmende verschil ik met den schrijver in gevoelen omtrent een hoofdpunt en wel dat, waarop het eigenlijk aankomt, dat is de oorsprong van het aanwezige zoetwater in ons polderland. Een spoedige weêrlegging van het gevoelen van den schrijver dienaangaande kwam mij daarom gewenscht voor.

De Heer Dubois spreekt in zijn mededeeling van onze zeeprovinciën; dit zoude m. i. moeten zijn Holland, want de toestand in Friesland en in Zeeland is een andere, zoodat de beschouwingen voor Holland geldend, daar niet van toepassing zijn. Ik zal dan ook alleen beschouwen het terrein in voornoemde mededeeling in hoofdzaak behandeld en dat gelegen is tusschen de Y- en Zuiderzeedijk ten Noorden, de Vecht ten Oosten, de Rijn van Harmelen tot Katwijk ten Zuiden en de Noordzee ten Westen.

De geologische toestand van dat terrein is binnen de duinen, zooals in die mededeeling wordt vermeld: van boven alluvium, vrij algemeen een veenlaag (gedeeltelijk verdwenen), waaronder een laag bekend als „oude zeeklei". Daaronder het diluvium, tot groote diepte bestaande uit zand, grover en fijner, met hier en daar kleibanken, welke echter niet doorgaand zijn. De genoemde „oude zeeklei" wordt in die mededeeling kleihoudend zand genoemd, en hoewel ook m. i. die laag voor water doorlatend is, vermeen ik toch dat het doorlatingsvermogen geringer is dan de Heer Dubois aanneemt en daarin juist de oorzaak van ons verschil in gevoelen gelegen is. Op enkele punten ontbreekt die laag oude zeeklei; voor bizondere gevallen maakt dit de beschouwing zeer moeielijk, voor den algemeenen toestand, zoo als ik thans behandel, kan men die omstandigheid verwaarloozen.

De mededeeling voornoemd bestaat uit twee gedeelten; uit feiten en uit conclusiën daaruit getrokken. De feiten, hoewel daartegen of juister gezegd tegen de opmerkingen daaraan vastgeknoopt ook wel hier en daar iets zoude te zeggen zijn, ga ik stilzwijgend voorbij.

Met een groot deel der conclusiën kan ik mij geheel vereenigen: o. a. met de volgende:

dat in het diluvium tot zekere diepte zoetwater aanwezig is;

dat in diepere polders het diepe grondwater zich verticaal naar boven beweegt; in ondiepe polders naar beneden;

dat er ook in de diepte een strooming plaats heeft van de duinen naar de polders; van de ondiepere polders naar de diepere;

dat er geen groote doorgaande ondergrondsche stroom van de hoogere gronden van het oosten naar het westen plaats heeft.

Niet kan ik mij vereenigen met de conclusie dat het zoete grondwater ook in onze polders in het diluvium aanwezig te danken is aan den in het regenseizoen ter plaatse of op betrekkelijk geringen afstand gevallen neêrslag.

Bij de verdere behandeling ter weêrlegging van dat gevoelen zal ik spreken van zoet en brak of zoutwater. Natuurlijk is daartusschen niet een bepaalde afscheiding, maar om niet in te omslachtige omschrijvingen te vervallen, zal ik eenvoudigheidshalve die verdeeling maken. Mijn beschouwingen baseer ik op hoeveelheden, doch daar het alleen te doen is om de betrekkelijke grootte daarvan, heb ik zooveel mogelijk mijn cijfers afgerond.

Ik stel mij voor het onjuiste van de voornoemde conclusie aan te toonen uit de grootte van de kwel in den Haarlemmermeerpolder. Nu is in de Verhandelingen en mededeelingen dezer Akademie in 1885 over de grootte van die kwel een verhandeling te vinden van het lid VAN DIESEN [1]). Met het daarin gevonden bedrag van die kwel kan ik mij in het geheel niet vereenigen. De hoofdoorzaak, waarom de Heer VAN DIESEN tot een foutief cijfer is gekomen, is gelegen in de omstandigheid, dat hij aanneemt dat het grondwater in den Haarlemmermeerpolder, dat ongeveer 1 Meter onder de oppervlakte is gelegen, de ruimte tusschen de gronddeeltjes in aanmerking genomen, evenveel verdampt als water aan de oppervlakte. Dit nu is m. i. geheel onjuist; grondwater op $\pm$ 1 M. diepte verdampt in het geheel niet.

Neemt men nu aan dat het grondwater niet verdampt, dan zoude men met de cijfers in die verhandeling vermeld, vinden dat de kwel negatief was, dat zeker ook niet waar is. Dit is het gevolg van een tweede reden, waarom het gevonden cijfer onjuist is, de wijze van afleiding. De Heer VAN DIESEN berekent namelijk de grootte van de kwel uit twee zesjarige tijdvakken, waarin hij voor elk tijdvak afleidt de vergelijking:

---

[1]) Verhandelingen en mededeelingen der Kon. Akademie van Wetenschappen, afdeeling Natuurkunde, 3e reeks, Deel I, blz. 359—374.

$$k = ax - b$$

waarin: k de grootte van de kwel, x, de verhouding tusschen de verdamping aan de oppervlakte en den gevallen regen; a en b, bepaalde waarden uit de overige gegevens afgeleid. Hij heeft dus twee vergelijkingen $k = ax - b$ en $k_1 = a_1 x_1 - b_1$. Nu bepaalt hij de verhouding van k tot k_1 uit het verschil in de hoogte van den boezemstand en de hoogte van het polderwater (een verhouding natuurlijk weinig afwijkende van één); verder onderstelt hij dat de x in elk tijdvak dezelfde gemiddelde waarde heeft, hij stelt dus $x = x_1$. De twee onbekenden, k en x zijn dan uit die twee vergelijkingen te vinden.

De x en x_1 zijn echter niet juist aan elkander gelijk. De heer VAN DIESEN zegt zelf: „blijkbaar moet die waarde veranderen met de omstandigheden". Zij x_1 dus gelijk aan $x + \Delta$, dan is:

$$x = \frac{\frac{k}{k_1} b_1 - b}{\frac{k}{k_1} a_1 - a} - \frac{\frac{k}{k_1} a_1 \Delta}{\frac{k}{k_1} a_1 - a}$$

Het zal nu geheel van de grootte van $\frac{k}{k_1} a_1$ en a afhangen of Δ een merkbaren invloed uitoefent op de waarde van x. Daar uit den aard der zaak $\frac{k}{k_1} a_1$ en a groote waarden zijn, die echter weinig verschillen heeft een kleine waarde van Δ grooten invloed op x en bij gevolg op k.

De beste bepaling van de kwel in den Haarlemmermeerpolder is die van den heer ELINK STERK [1]). Deze gaat daarbij uit van de aanname dat de waarde van regen min verdamping over vele jaren gemiddeld voor Rijnland en voor den Haarlemmermeerpolder vrij wel gelijk zijn. Hierbij onder regen stilzwijgend verondersteld regen plus condensatie aan de oppervlakte en door verdamping, verdamping plus het water, dat de planten aan den grond onttrekken. Uit de hoeveelheden geloosd en ingelaten water over gemiddeld 14 jaren leidt de Heer ELINK STERK dan af in bovengenoemde onderstelling dat de kwel in den Haarlemmermeerpolder gelijk is aan de hoeveelheid water overeenkomende met een waterhoogte over de geheele oppervlakte van 135 mM. + K, zijnde K de kwel in Rijnland.

Nu stelt hij $K = 15$ mM., dat is $^1/_{10}$ van de kwel in den Haarlemmermeerpolder, dat hij ruim noemt, welk gevoelen ik deel; hij vindt dus voor de kwel in den Haarlemmermeerpolder 150 mM.

[1]) Verhandelingen van het Kon. Instituut van Ingenieurs. 1897—1898. bl. 63—75.

De genoemde aanname, dat regen min verdamping voor Rijnland en voor den Haarlemmermeerpolder gelijk zijn is natuurlijk niet volkomen juist. De regen mag wel als gelijk worden aangenomen, de verdamping niet. De regenval is m. i. gemiddeld gelijkmatiger dan onze regenmeters aangeven. De mate van verdamping hangt bij gelijke meteorologische toestanden hoofdzakelijk af van de omstandigheid of al of niet water ter verdamping aanwezig is. In de polders met hoog zomerpeil ten opzichte van het land, hoofdzakelijk uit weiland bestaande, zal de verdamping, door het steeds aanwezig zijn van water aan de oppervlakte, grooter zijn dan in den Haarlemmermeerpolder; in de duinen daarentegen minder. Volgens de aard der gronden in Rijnland is daarom aan te nemen dat de verdamping in Rijnland gemiddeld iets grooter zal zijn dan in den Haarlemmermeerpolder. Brengt men dus aan voornoemd cijfer voor de kwel een correctie Δ_1 hiervoor aan, dus stellende $150 + \Delta_1$ mM., dan is Δ_1 negatief.

De heer Elink Sterk heeft niet in rekening gebracht, omdat de gegevens hem daartoe ontbraken: 1e de hoeveelheid ingelaten water in het Groot Waterschap van Woerden, (met Rijnland een boezem vormende); 2e. de hoeveelheid schutwater op Rijnland en het Groot Waterschap van Woerden komende. Stellende den invloed daarvan respectievelijk op Δ_2 en Δ_3, dan is de kwel in den Haarlemmermeerpolder.

$$k = 150 + \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 \text{ mM.}$$

Nu zijn de hoeveelheden Δ_2 en Δ_3 beide klein en zeker positief; vermoedelijk te zamen kleiner dan Δ_1. Laat men dus de drie correcties Δ_1, Δ_2 en Δ_3 weg, dan kan de fout niet groot zijn en vermoedelijk wordt het cijfer voor k daardoor te groot, even als zulks ook het geval is door van K 15 m.M. te stellen.

De kwel stellende op 150 m.M. geeft dit bij de oppervlakte van 18000 H.A. 27 millioen M³. Die kwel nu bestaat uit drie deelen: 1e uit hetgeen voor de hoogere landen achter den ringdijk door duikers en hevels wordt ingelaten; 2e uit de kwel door den ringdijk boven de oude zeeklei, die ik de kwel *door* het alluvium zal noemen; 3e uit de kwel over de geheele oppervlakte van den polder ten gevolge van de meerdere drukhoogte door de oude zeeklei opkomende, die ik de kwel *uit* het diluvium zal noemen.

Het eerste gedeelte, dat eigenlijk geen kwel is, wordt door den Heer Elink Sterk op 5 à 7 millioen M³ per jaar geschat. Dit aftrekkende en wel het kleinste cijfer nemende, wordt de kwel sub 2 en 3 genoemd 22 millioen M³ per jaar. Hoeveel hiervan op elk der gedeelten sub 2 en 3 moet gesteld worden valt niet te zeggen,

terwijl op die punten waar de „oude zeeklei" mocht ontbreken geen scheiding plaats heeft. Vermoedelijk is het gedeelte sub 2 het grootst en ik neem dus voor het gedeelte sub 3 aan 10 millioen M³ per jaar; mogelijk is het veel kleiner.

Die 10 millioen M³, de kwel *uit* het diluvium, moet dus: *a* langs den omtrek van den polder onder de oude zeeklei door de bovenste lagen van het diluvium als zoetwater binnenstroomen, of *b* als zoutwater van onder opkomen. Laat ons voorloopig aannemen dat alles op de wijze *a* toestroomt. In vijftig jaar is dan op die wijze aan zoetwater in het diluvium ingestroomd 500 millioen M³. Nu is echter onder den Haarlemmermeerpolder in het diluvium *meer* zoetwater aanwezig; aannemende $^1/_3$ en $^1/_4$ ruimte tusschen de zandkorrels zoude deze hoeveelheid slechts met een dikte van 10 M., waarin zoetwater zoude zijn, overeenkomen, en zoo als o.a. uit de boringen bij Sloten volgt is die dikte gemiddeld grooter.

De omtrek van den ringdijk is ± 60000 M., aannemende de toestrooming slechts over 20 M. hoogte plaats heeft, zoude dit bij gelijke ruimte als boven tusschen de zandkorrels aannemende, een snelheid van beweging van 30 M. per jaar geven, en zoude het toegestroomd zoetwater dus, daargelaten de vermindering in snelheid verder in den polder, slechts gemiddeld 1500 M. in 50 jaar in den polder zijn doorgedrongen, dus niet het midden hebben bereikt.

Bovendien is de aanname dat alles alleen als zoetwater toestroomt niet waarschijnlijk, wanneer men let op het zoutgehalte van de Wilhelminabron, zijnde ruim 3000 m.gr. chloor per liter. Het is dus zeker, dat bij 10 millioen M³ kwel *uit* het diluvium een gedeelte van het zoetwater thans in het diluvium aanwezig onder den Haarlemmermeerpolder daarin reeds vóór 50 jaar aanwezig was.

Vóór dien tijd was de toestand geheel anders dan thans. In plaats van de diepe droogmakerij was boezemwater. Hoe het zoetwater toen aanwezig, vooral in het oostelijk gedeelte, onder de Haarlemmermeer is gekomen, wordt moeielijk na te gaan bij gebrek aan gegevens. Was het water van de Haarlemmermeer steeds van zoo hoog chloorgehalte als enkele oude waarnemingen aangeven? Zeker was het verschil in drukhoogte van het diepe grondwater geringer dan thans en dus de verplaatste hoeveelheden water ook geringer, terwijl de richting van den stroom in het diepe grondwater b.v. bij Sloten juist andersom moet geweest zijn.

Duizend jaar geleden toen er nog geen dijken waren om het rivier- en zeewater te keeren, toen er nog geen molens waren om

polders te bemalen, toen de duinen aan de zeezijde zooveel breeder waren dan thans, toen er nog geen zanderijvaarten en andere kanalen in die duinen bestonden, stel ik mij den toestand in het terrein dat wij beschouwen, zoodanig voor dat er in het diluvium ook zoetwater aanwezig was, en waarschijnlijk meer dan thans, dat in de duinen een hooge grondwaterstand bestond, waardoor water werd toegevoerd naar het diluvium, waarbij aan de westzijde onder de „oude zeeklei" de drukhoogte grooter was dan die van het daarboven gelegen grondwater. De grondwaterstand in het alluvium van het polderland was toen waarschijnlijk veel gelijkmatiger en iets boven den gemiddelden zeestand gelegen. Hoe die toestand ontstaan was laat ik over aan de geologen ter verklaring.

Door bedijking, door bepoldering, door bemaling is langzamerhand de grondwaterstand verlaagd; dan eens hier, dan weer elders; de stroomingen in de zoetwaterlagen van het diluvium veranderden daardoor ook van richting maar waren vóór het ontstaan der groote droogmakerijen zeker zeer gering. In het terrein dat wij beschouwen zijn drooggemaakt vóór 1750 3000 H.A., van 1750 tot 1850 10000 H.A. en van 1850 tot 1900 26000 H.A.

De duinen namen langzamerhand in breedte af, terwijl ook de afwatering naar de landzijde toenam door zanderijvaarten, enz. De hoogte van het grondwater in de duinen zal dus ook steeds zijn afgenomen.

Het cijfer van de kwel in den Haarlemmermeerpolder in het oog houdende, is nu wel aan te nemen dat de hoeveelheden water, die vóór het ontstaan der droogmakerijen door de oude zeeklei verticaal naar beneden zijn doorgestroomd zeker uiterst klein zijn geweest in verhouding tot de aanwezige hoeveelheid zoetwater en dat dus de eenige bron van zoetwatertoevoer naar het diluvium is geweest de toevoer uit de duinen. Tevens komt het mij niet te gewaagd voor het vermoeden uit te spreken dat een deel van het zoetwater, dat vóór 1000 jaar aanwezig was in het diluvium onder het polderland, daarin nog aanwezig is.

Een andere vraag, die zich hierbij voordoet, is of zoutwater uit de diepte opkomt. Van vroegere tijden is hiervan niets te zeggen; voor het tegenwoordige maakt de omstandigheid dat het water van den Haarlemmermeerpolder een grooter gehalte aan chloor heeft dan uit de kwel, indien geen zoutwater uit de diepte toestroomt, kan afgeleid worden, zulks wel waarschijnlijk. In heb daarom getracht na te gaan of het mogelijk was de hoeveelheid chloor, die Rijnland loost en de hoeveelheden, die op eenige andere wijze als uit de diepte

op Rijnland komen, al was het dan ook maar ten ruwe te schatten, daarbij aannemende dat de hoeveelheid chloor, die de planten aan den bodem ontnemen gelijk is aan de hoeveelheid, die de bemesting er op brengt, hetgeen wel aangenomen zal mogen worden.

Rijnland loost gemiddeld 476 millioen M^3 water per jaar; hoeveel chloor dit gemiddeld bevat is wel niet bekend, maar uit de gegevens van het chloorgehalte van het boezemwater [1]) mag een cijfer worden gesteld dat te klein zal zijn en een dat te groot zal zijn, waarvoor ik neem 105 en 315 m.gr. per liter, gevende een jaarlijksche afvoer van 50.000 of 150.000 ton chloor.

De hoeveelheden chloor, die in Rijnland komen, behalve van het grondwater uit de diepte zijn: 1° het spatten of verstuiven van de zee; aannemende dat dit grootendeels in de duinen terecht komt, kan men dit schatten; de duinen voor zoover zij water op Rijnland brengen zullen ± 20 millioen M^3 water gemiddeld jaarlijks leveren; dit water bevat 40 m. gr. chloor per liter, gevende 800 ton chloor en daarbij dan voegende 700 ton voor hetgeen over de duinen waait, is te zamen 1500 ton; 2° het zoetwater dat ingelaten wordt, zijnde gemiddeld 125 millioen M^3 per jaar, gerekend tegen 40 m.gr. per liter is 5000 ton; 3° het schutwater; moeielijk valt ook hier een gemiddeld chloorgehalte te ramen, omdat de eene sluis (Gouda) zoet water op den boezem brengt, anderen (Spaarndam, Overtoom, enz.) water met hoog chloorgehalte; gemiddeld 2000 mgr. per liter stellende acht ik het hoog genoeg; het schutwater op 5 millioen M^3 stellende geeft dit 10000 ton; 4° hetgeen de menschelijke samenleving op den boezem brengt; dit is moeielijk te ramen; stellende daarvoor 3500 ton, zoo wordt het gezamenlijk bedrag 20.000 ton chloor. Aannemende dat hetgeen op den boezem wordt gebracht door deze oorzaken meer is dan de helft en minder dan het tweevoud van voornoemde globale schatting verkrijgt men 10000 of 40000 ton chloor. In elk geval is er dus een te kort en wel tusschen 10000 en 140.000 ton, dat toegeschreven moet worden aan toevoer van zout uit grootere diepte. Wanneer men daarbij in aanmerking neemt dat dit hoofdzakelijk uit den Haarlemmermeerpolder zal komen en deze gemiddeld ± 30000 ton chloor loost en de toevoeren sub 1—4 voornoemd daar in geringe mate voorkomen, is de toevoer van zout uit de diepte in den tegenwoordigen tijd vrij zeker. Een hoeveelheid van 35000 ton chloor komt overeen met dat van 2 millioen M^3 Noordzeewater.

De beweging van het diepe grondwater is in het algemeen uiterst langzaam.

---

[1]) Mededeelingen omtrent de Geologie van Nederland, no. 26, door Dr. J. Lorié, bl. 8—11.

Gaat men b.v. na hoe lang water noodig zoude hebben om in een zandlaag tusschen twee waterdichte lagen van zee naar den Haarlemmermeerpolder te stroomen, dat is over 9000 M. lengte, bij een verschil in drukhoogte van 5 M., indien het doorlatingsvermogen van die zandlaag gelijk was aan dat van duinzand, zoo vindt men dat per jaar (31.557.000 secunden) het water een weg zoude afleggen van

$$\frac{31.557.000 \times 5 \times 0.0006}{9000} = 10\ M.$$

(0.0006 de filtratiesnelheid door 1 M. duinzand bij 1 M. drukhoogte zijnde [1]). Voor het doorloopen van die 9000 M. lengte zoude dus 900 jaar noodig zijn.

Nagaande hoe snel het zoutwater uit de diepte kan opkomen vindt men het volgende. Aannemende dat de rijzing gelijkmatig is en onder den Haarlemmermeerpolder per jaar 5 millioen M^3 zoutwater verticaal omhoog komt, zoo is dit over de oppervlakte van 18000 H.A. bij een ruimte van $^1/_3$ à $^1/_4$ tusschen de zandkorrels een rijzing van $\pm$ 100 mM. per jaar; voor de rijzing van 50 M. is dan een tijdsverloop van 500 jaar noodig.

Van zelf doet zich nu de vraag op kan men bij de aanwezigheid van een groote hoeveelheid zoetwater in het diluvium onder ons polderland en bij de langzame toestrooming van zoutwater, daaruit niet dat zoetwater voor drinkwater onttrekken? Het gedeelte, dat wij beschouwen, is na aftrek van de zeereep en van het terrein onder Amsterdam, dat een andere formatie heeft, nog groot $\pm$ 100.000 H.A.; over de helft hiervan om de droogmakerijen en andere minder geschikte terreinen buiten te sluiten, is bij aanname van gemiddeld 10 M^3 zoetwater per M^2, (overeenkomende met $^1/_3$ à $^1/_4$ ruimte tusschen de zandkorrels over een dikte van 30 à 40 M.) aanwezig 5000 millioen M^3 zoetwater. Bij een gebruik van 50 millioen M^3 per jaar met de bestaande duinwaterleidingen voor de bevolking (toename inbegrepen) voldoende, zoude die hoeveelheid 100 jaar in de behoefte kunnen voorzien; en nu mag men wel aannemen dat in 100 jaar de wetenschap zooveel is vooruitgegaan dat men dan praktisch een of ander aanwezig water in goed drinkwater kan omzetten.

Het antwoord op de bovengestelde vraag moet m. i. zijn: ja en neen. Ja, wanneer het betreft de watervoorziening van een enkele woning, van een dorp, de tijdelijke voorziening in oorlogstijd, zoo

[1]) Rapport der Commissie van onderzoek in zake de duinwaterleiding van Amsterdam van 1891, bijlage 16, bl. 77.

als de Genie te Sloten heeft gemaakt; neen, wanneer het zoude betreffen een definitieve onttrekking op ruime schaal en wel om reden voor een praktische oplossing, voornamelijk uit een finantieel oogpunt, men genoodzaakt zoude zijn die onttrekking te doen op een beperkte oppervlakte, en dit niet mogelijk is zonder zoodanige afname in drukhoogte teweeg te brengen, dat het zeker is dat met de zijdelingsche toestrooming ook een toestrooming uit de diepte plaats heeft en dus na eenigen tijd brak water wordt verkregen.

Dat dus in den bodem onder de minder diepe polders een voldoende hoeveelheid drinkwater ter beschikking is en blijft, zooals de Heer Dubois beweert, is m. i. ten eene male onjuist.

Scheikunde. — De Heer Th. H. Behrens biedt eene mededeeling aan: *„Over het gedrag van plantaardige en dierlijke vezels tegenover teerkleurstoffen."*

1. *Physische en chemische aanhechting.*

Van oudere waarnemingen, waarop voortgebouwd kan worden, komen hier in aanmerking (overgenomen uit: Mikrochemische Analyse der wichtigsten organ. Verbindungen, Heft II):

1. De dierlijke en plantaardige vezels, die voor de vervaardiging van weefsels en papier gebezigd worden, zijn dubbelbrekend, optisch positief. De polarisatieverschijnselen treden het sterkst op aan vezels van vlas en hennep, minder sterk aan zijde en wol, het zwakst aan houtcellen.

2. Plantaardige vezels kunnen door bedeeling met kleurstoffen dichroitisch gemaakt worden, naar mate der specifieke dubbelbreking. Met congorood kan dit doel bereikt worden in alkalische, met benzoazurine in alkalische en in zwak zure, met safranine en met methyleenblauw in neutrale oplossing.

3. Op dierlijke vezels (wol en zijde) kon door kleuring geen dichroisme te voorschijn geroepen worden [1]),

Uit 1 en 3 mag men de conclusie trekken, dat de zienswijze, afgeleid uit de proeven van Sénarmont over kunstmatig polychroisme [2]), alsof dit verschijnsel zou voortkomen uit samenwerking van dubbele

[1]) Hierbij kwamen in toepassing: saffranine, fuchsine, rhodamine, malachietgroen, methyleenblauw, pikrinezuur, naphtolgeel S, tropeolines, azofuchsine, croceinescharlach, eosine, benzobruin en benzoazurine, de twee laatstgenoemde in zure oplossing.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys., 1854. p. 319.

breking met absorptie door kleurstoffen slechts in beperkten verstande kan gehandhaafd worden. Wel is waar, dat de intensiteit van het door kleuring teweeggebracht dichroisme opklimt met de specifieke dubbelbreking der gekleurde plantenvezels, maar daar tegenover staat de afwezigheid van dichroisme aan dierlijke vezels, zelfs dan, wanneer de intensiteit der dubbelbreking en kleuring aanmerkelijk sterker zijn, dan op dichroitisch gemaakte katoenvezels.

Deze overwegingen leiden tot eene tweede conclusie, nl. dat de aanhechting der molekulen van kleurstoffen aan dierlijke vezels *zonder regelmaat* moet plaats hebben, m. a. w. dat men voor geverfde wol en zijde aan eene vaste oplossing zal kunnen denken, terwijl men verplicht is, voor vlas en katoen, die met congorood of benzoazurine geverfd zijn, *regelmatige aanhechting* der kleurstofmolekulen te veronderstellen, in dier voege, dat slechts in bepaalde richtingen overbrenging der trillingen van het gepolariseerd licht op de molekulen der kleurstoffen kan plaats grijpen [1]). Eene dergelijke aanhechting kan niet wel anders dan van *chemischen aard* zijn, en het dichroisme kan dus beschouwd worden als een kenmerk van chemische kleuring.

Door verdere proeven moest uitgemaakt worden, of de punten van aanhechting gelegen zijn in de hydroxylgroepen of wel in de weinig aktieve ketonische groepen der cellulose.

Cellulosehexanitraat, onverschillig of uit vlas of uit katoen bereid, werd door verwarming met eene door een weinig natriumcarbonaat alkalisch gemaakte oplossing van benzoazurine niet gekleurd. Aanhoudend koken na toevoeging van natriumsulfaat bracht een flauw roodachtig tintje te voorschijn. Hetzelfde gedrag vertoonden twee monsters schietkatoen van den handel en hexanitraat, uit stroocelstof bereid. Basische kleurstoffen (fuchsine, malachietgroen enz.) werden aan groote hoeveelheden vastgelegd.

Collodionwol (penta- en tetranitraat) werd door benzoazurine niet gekleurd.

Dinitraat, door voorzichtig verwarmen van schietkatoen met verdunde natroloog bereid, is niet vrij van hoogere nitraten der cellulose en waarschijnlijk zijn ook kleine hoeveelheden van hydrocellulose ontstaan. Door benzoazurine werd het lichtblauw gekleurd. Na volledige denitratie met zwavelammonium werden preparaten

---

[1]) Niet alle kleurstoffen leenen zich hiertoe. Chloorzink-jodiumoplossing geeft een soortgelijk dichroisme als benzoazurine, daarentegen doet indigo dit volstrekt niet, en evenmin campeche, alizarine enz., die door medewerking van mordants op vlas vastgelegd zijn.

verkregen, even sterk gekleurd en even dichroitische als gekleurde preparaten der oorspronkelijke vlasvezels.

Blijkbaar wordt door nitratie de structuur van het cellulosemolekuul niet veranderd. Verder zou men uit het bovenstaande nog willen afleiden, dat voornamelijk de twee punten, waar de salpeterzuur-resten het langst behouden blijven, bij het vastleggen van benzidinekleurstoffen betrokken zijn.

Benzoyleeren van gemerceriseerde vlas- en katoenvezels kan cellulosedibenzoaat (C_{12}-formule) of tetrabenzoaat opleveren, al naar de verhouding der reagentiën en den duur der bewerking. Volgens Cross and Bevan (Cellulose, Supplement) is het tetrabenzoaat amorph, terwijl het dibenzoaat den vorm en de structuur der vezels vertoont. Een dergelijk preparaat, uit gemerceriseerd vlas bereid, vertoonde de structuur en de polarisatie van vlasvezels, het moet dus in hoofdzaak uit cellulosedibenzoaat bestaan hebben. Door saffranine en door malachietgroen werd het sterk gekleurd, maar niet dichroitisch gemaakt. Verwarmen met benzoazurine en natriumcarbonaat bracht slechts op enkele plaatsen zwakke kleuring teweeg. Soortgelijke, alleen nog sterker sprekende uitkomsten werden verkregen van gemerceriseerd vlas, dat met benzolsulfochloried behandeld was. Basische kleurstoffen werden gretig opgenomen, benzidinekleurstoffen in het geheel niet. Na aanhoudend koken met eene oplossing van natriumcarbonaat of na verwarmen met natronloog (verzeeping) konden de preparaten met benzoazurine gekleurd en dichroitisch gemaakt worden.

Voegt men deze waarnemingen bij de voorafgaande, zoo volgt met groote waarschijnlijkheid, dat de kleuring van cellulosevezels door benzidine-kleurstoffen aan de twee hydroxylgroepen gebonden is, die bij de vorming van celluloseesters het eerst aangetast worden. Dit wil niet zeggen, dat het kleuren van vezels in alle opzichten analoog is aan estervorming.

In het asch van vezels, die met benzidinekleurstoffen geverfd en daarna goed uitgewasschen zijn, kan natrium aan aanzienlijke hoeveelheid aangetoond worden. Op de vezels worden dus niet sulfonzuren, maar natriumverbindingen dezer zuren, waarschijnlijk zure natriumzouten vastgelegd. Met deze beschouwing doorgaande zal men zich gekleurde cellulose kunnen voorstellen als het natriumzout van een esterzuur.

2. *De rol van alkaliën en alkalizouten bij het verven.*

Brengt men vezels van vlas of katoen in loog van meer dan 10%

zoo worden zij gemerceriseerd, d. w. z. de cellulose gaat eene verbinding met alkali aan, daarbij wordt de lengte der vezels met een vierde verminderd, terwijl de dikte tot het viervoudige toeneemt. Tevens worden vezels van katoen rolrond. Door water kan het alkali weggenomen worden, maar niet de vormverandering, die grootendeels bestaan blijft. Men heeft nu hydrocellulose, die kleurstoffen gemakkelijk opneemt en daarmede bijzonder zuivere tinten geeft. Gemerceriseerde vezels toonen op dit punt veel overeenkomst met houtcelstof, die trouwens ook als hydrocellulose dient beschouwd te worden.

Doet men dezelfde proef met vlasvezels, die met benzoazurine blauw gekleurd zijn, zoo worden zij gelijkmatig rood en ook de loog wordt rood gekleurd. De kleurstof is dus van de vezels losgemaakt, is in oplosbaarheid toegenomen en heeft zich met de loog in de uitzettende vezels verspreid. Voegt men een weinig water toe, zoo wordt dit sterk rood gekleurd, door veel water, door natriumhydrocarbonaat of ammoniumcarbonaat wordt de blauwe kleur hersteld en de kleurstof weder op de vezels vastgelegd. Aan dwarsdoorsneden van dergelijke preparaten kan men zich overtuigen, dat de kleurstof dieper in de vezels is doorgedrongen, hetgeen aan den verhoogden osmotischen druk zijner oplossing in loog moet worden toegeschreven. Door verwarmen van vlas in eene oplossing van benzoazurine of congorood in gedistilleerd water kan zwakke kleuring verkregen worden, die echter geheel oppervlakkig blijft. Wordt in de warmte natriumsulfaat of natriumchloride toegevoegd (uit zouten) zoo neemt de intensiteit der kleur toe, maar de kleurstof dringt niet in de vezel door. Hetzelfde verschil van oppervlakkige en van diep ingedrongene kleuring wordt aangetroffen op dwarsdoorsneden van vlasvezels, die met indigo gekleurd zijn, het eene monster in eene nagenoeg neutrale, het andere in eene sterk alkalische kuip. Hiermede is de werking van alkali in de indigokuip voldoende opgehelderd, maar bij het verwen met benzidinekleurstoffen komt immers niet bijtend alkali, maar in plaats daarvan natriumcarbonaat in toepassing. Om na te gaan, wat of hiermede gebeurt, is benzoazurine beter geschikt dan congorood.

Bij gewone temperatuur brengt natriumcarbonaat in eene oplossing van benzoazurine geene verandering teweeg, daarentegen wel bij verwarming. De oplossing wordt violet, bij kookhitte helder rood, als of zij met bijtend alkali bedeeld ware, en onder het afkoelen weder blauw. Men mag dus aannemen, dat bij kookhitte een aanzienlijk gedeelte van het carbonaat gedissocieerd is, en dat het tijdelijk aanwezige bijtende alkali de vezels doet uitzetten en gelijktijdig omhul-

ling der vezels door vastleggen van kleurstofmolekulen belet. Even als het verwen in de indigokuip valt het verwen met benzidinekleurstoffen aan twee bedrijven uiteen: in het eerste bedrijf doordrenking der vezels met kleurstofoplossing onder hoogen osmotischen druk, in het tweede vastlegging der kleurstoffen, in het eene geval door oxidatie aan de lucht, in het andere door neutralisatie van het bijtend alkali onder het afkoelen. [1])

3. *Het verwen van wol en zijde.*

Over het algemeen kan men zeggen, dat het verwen van wol en zijde in zure verfbaden plaats heeft. Benzidinekleurstoffen kleuren wol en zijde niet in alkalische oplossingen, maar wel in zwak zure. Met benzoazurine in sterk verdund azijnzuur kan men wol licht blauw kleuren en deze proef is belangrijk, omdat daarbij geen dichroisme optreedt. Nitrophenolen zijn zeer krachtige kleurstoffen voor wol en zijde, vooral na toevoeging van een weinig zwavelzuur of zoutzuur, terwijl alkalisch reageerende oplossingen dezer kleurstoffen bijna onwerkzaam zijn. Basische kleurstoffen worden gretig opgenomen, ook in tegenwoordigheid van vrij azijnzuur, daarentegen wordt de kleuring door alkaliën in hooge mate belemmerd.

De meeste kleurstoffen vallen op zijde in korteren tijd en bij lagere temperatuur aan dan op wol. In eene neutrale oplossing van safranine, methyleenblauw of malachietgroen, in eene zure oplossing van eosine of croceinscharlach kan zijde bij gewone temperatuur geverfd worden. Om op wol levendige tinten te verkrijgen moet men tot 70° verwarmen. Brengt men een mengsel van wol en zijde in eene oplossing van malachietgroen, zoo neemt de zijde bij gewone temperatuur binnen twee minuten eene levendig groene kleur aan, terwijl de wol ongekleurd blijft. Verwarmt men tot nabij het kookpunt, zoo neemt de wol met groote snelheid kleurstof op en kan zelfs sterker gekleurd uitvallen dan de zijde. Onderzoekt men dwarsdoorsneden der gekleurde vezels, zoo vindt men deze steeds tot in het centrum gekleurd, in tegenstelling met de oppervlakkige kleuring van cellulosevezels. Zoodoende komt men tot de conclusie, dat de

[1]) Terloops wil ik hier melding maken van het eigenaardig gedrag van cuprammonium. Dit werkt op cellulosevezels en op benzoazurine veel sterker dan ammoniak, bijna even sterk als natriumhydroxide en wordt door de vezels hardnekkig vastgehouden. Vezels, die men in cuprammonium heeft doen uitzetten, worden na uitwasschen in eene ruime hoeveelheid water door benzoazurine rood gekleurd en deze kleur wordt door het dampkringskoolzuur slechts langzaam gewijzigd. Dergelijke preparaten waren na vier weken aan de lucht gelegen te hebben roodachtig violet gekleurd.

oorzaak der traagheid van wol niet in de materie van het heele haar, maar in eene oppervlakkige laag, in de bekleeding met schubbetjes moet gezocht worden. Van de schubbetjes beweert LÖBNER (Studien an Wolle, S. 185) dat hij deze op blauwe wol wit gezien heeft en neemt dientengevolge aan, dat de schubben niet in staat zijn verfstoffen op te nemen. Op dwarsdoorsneden van wol, die met indigo donkerblauw geverfd was, heb ik mij kunnen overtuigen, dat ook de schubben kleurstof opnemen, echter in veel mindere mate dan de fibrillaire cilinder die daarbinnen opgesloten is. Men heeft hier dus met een soortgelijk beletsel te doen als bij het kleuren van tuberkelbacillen, waar de celwand aan het indringen van kleurstofoplossingen eenen weerstand biedt, die door verhooging van den osmotischen druk moet overwonnen worden. Om dit voor wol na te gaan kan men gekneusde wolharen bij gewone temperatuur in eene oplossing van malachietgroen brengen en na twee minuten het gekleurde vocht verwijderen. Men zal alsdan alle gekneusde plaatsen blijvend groen gekleurd vinden, terwijl de gave gedeelten der haarstukjes, voor en achter de kneuzingen, kleurloos gebleven zijn. Hierna schijnt niet buitengesloten, dat middelen zullen kunnen gevonden worden, om wol bij lage temperatuur en zonder medewerking van sterke zuren en alkaliën te verwen, hetgeen aanzienlijke toename der vastheid van geverfde wol zoude medebrengen.

Natuurkunde. — De Heer W. H. JULIUS biedt eene mededeeling aan over: „*De periodiciteit der zonneverschijnselen en de daarmede samenhangende periodiciteit in de variaties van meteorologische en aardmagnetische elementen, verklaard uit dispersie van het licht*".

Inhoudsopgave.

Inleiding.
I. De baan der projectie van de aarde op de zon. De oorsprong der elfjarige periode.
II. De veranderlijkheid der zonnestraling.
III. De periodieke veranderingen in het uiterlijk der zon.
1. Zonnevlekken en fakkels.
2. Protuberanties.
IV. De periodiciteit in de variaties van meteorologische en aardmagnetische elementen.
1. Is de hypothese der veranderlijke zonnewerkzaamheid onmisbaar ?
2. Gevolgen van de beweging der aarde door het ongelijkmatige stralingsveld der zon.
A. De halfjaarlijksche en de jaarlijksche perioden der variaties in den bestralingstoestand,

B. De periodiciteit der bestralingswisselingen die samenvalt met de periodiciteit van verschijnselen op de zon.
3. Het poollicht.
4. De jaarlijksche gang in de dagelijksche variaties van het aardmagnetisme.
5. De storingen van het aardmagnetisme.
6. De jaarlijksche gang in de dagelijksche schommelingen van de luchtdrukking.
7. De jaarlijksche en de seculaire variaties van de luchtdrukking.
8. Kosmische invloed op andere aardsche verschijnselen.

Inleiding.

De geheele physische astronomie berust op de hypothese dat ook voor andere hemellichamen geldig is wat wij op aarde als natuurwetten hebben leeren kennen. Men aarzelt niet, op zon en kometen, op nevelvlekken en dubbelsterren, de uitkomsten der thermodynamica, der spectraalanalyse, der electronenleer toe te passen; het zou onverdedigbare willekeur zijn, een uitzondering te maken ten opzichte van onze kennis aangaande lichtbreking en kleurschifting in stofmassa's van wisselende optische dichtheid. Door vast te houden aan het denkbeeld, dat in de zon en hare naaste omgeving het licht zich rechtlijnig voortplant, zou men zich dus plaatsen op een onhoudbaar standpunt.

Onderzoekingen van den laatsten tijd bevestigen meer en meer [1]) dat het veroorzaken van anomale dispersie een algemeene eigenschap van de stof is. Zelfs ijle gassen geven dientengevolge, bij ongelijkmatige dichtheidsverdeeling, aan sommige stralensoorten aanmerkelijke veranderingen van richting. Alle gevolgtrekkingen, door Young, Lockyer en zoo vele anderen gemaakt omtrent de dikte van verschillende concentrische lagen in de zonneatmosfeer, de snelheden van protuberanties, de bewegingen der stof in zonnevlekken, de dissociatie der elementen op de zon, enz., moeten opgeofferd worden in zooverre zij gegrond zijn op de onjuiste meening, dat de dingen aanwezig zijn in de richting, waarin wij ze zien.

A. Schmidt [2]) heeft zelfs aangetoond dat de scherpe cirkelvormige begrenzing der zonneschijf geen bewijs is voor de bolvormigheid der zon; een geleidelijk uitvloeiende lichtende gasmassa toch zou, tengevolge van de kromlijnige voortplanting der lichtstralen, zich kunnen voordoen als een begrensde schijf.

---

[1]) O. Lummer und E. Pringsheim, Zur anomalen Dispersion der Gase, Physik. Zeitschr. 4, S. 430—431. 1903.

H. Ebert, Die anomale Dispersion der Metalldämpfe. Phys. Zeitschr. 4, S. 473—476.

H. Ebert, Die anomale Dispersion und die Sonnenphänomene, Astr. Nachr. 162, S. 194—195.

[2]) A. Schmidt, De Strahlenbrechung auf der Sonne. Stuttgart, 1891.

De zon voor een onbegrensde gasmassa te houden, is dus een geoorloofde hypothese.

Door ook de wetten der anomale dispersie in de beschouwingen op te nemen werd het ons mogelijk [1]) onderling samenhangende verklaringen te geven van nagenoeg alle lichtverschijnselen die men op en om de zon heeft waargenomen. Wij konden daarbij uitgaan van de zeer eenvoudige onderstelling dat in de gasvormige, onbegrensde zonnemassa de verschillende stoffen niet plaatselijk gescheiden, doch innig met elkaar gemengd zijn. Misschien zullen later andere overwegingen ons nopen aan te nemen, dat in de zon sommige stoffen *toch* plaatselijk gescheiden zijn, maar de bekende eigenschappen van vlekken, fakkels en protuberanties wettigen die meening, voor zoover ik het thans kan inzien, niet.

Waar dus in onze nieuwe voorstelling van de zon geen plaats meer is voor een periodiek veranderlijke zonnewerkzaamheid die zich openbaart in heftige uitbarstingen, zijn wij wel genoodzaakt te onderzoeken, of alle verschijnselen waaruit men tot het bestaan van deze zonnewerkzaamheid besloten had, zich evenzeer — en misschien beter — laten verklaren als gevolgen van lichtdispersie.

Tot dit onderzoek wenschen wij in hetgeen volgt een bijdrage te leveren.

I. De baan der projectie van de aarde op de zon. De oorsprong der elfjarige periode.

Als zonnevlekken, fakkels en protuberanties verschijnselen zijn, die uit de kromming van lichtstralen voortvloeien, moet zoowel hun gedaante als hun schijnbare plaats in veel sterkere mate afhankelijk zijn van de plaats die de waarnemer inneemt ten opzichte van de zon, dan wanneer wij te doen hadden met zelf-lichtende voorwerpen.

Een zoo goed mogelijke voorstelling van de beweging der aarde met betrekking tot het *wentelende* zonnelichaam dient dus aan onze beschouwingen ten grondslag te worden gelegd.

Volmaakt scherp kan deze voorstelling uit den aard der zaak niet zijn omdat de omwentelingstijd der zon niet alleen onbekend is, maar men zelfs moeilijk kan omschrijven wat onder dat begrip eigenlijk moet worden verstaan. Toch valt het niet te ontkennen dat wij hier met een, zij het ook ingewikkeld, periodiek verschijnsel te doen hebben, en de vraag is slechts of het ons gelukt, onder de vele perioden waartoe men uit de waarnemingen zou kunnen beslui-

[1]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. VIII, p. 510—523; Dl. X, p. 178—186; Dl. XI, p. 126—135; 650—663; 767—771.

ten *die* uit te vinden, welke voor ons, aardbewoners, de grootste beteekenis heeft.

Natuurlijk moeten wij een *synodischen* wentelingstijd kiezen. Het is bekend dat men uit de beweging van vlekken en fakkels al naar gelang van hun heliografische breedte verschillende waarden der periode afleidt, wisselende tusschen 26 en 30 dagen. Door toepassing van het beginsel van DOPPLER vond DUNÉR voor den rotatietijd der fotosfeer nabij den aequator 27,37 dagen, op 75° breedte zelfs ongeveer 43 dagen. In 1871 ontdekte HORNSTEIN in de veranderingen der magnetische declinatie te Praag een periode van ongeveer 26 dagen, die door anderen in verschillende meteorologische verschijnselen teruggevonden werd. Men besloot er uit, dat de aswenteling der aequatoriale streken van de zon grooter invloed op de aarde heeft dan die der andere deelen.

De zeer verklaarbare onzekerheid die omtrent den duur der aswenteling van de gasvormige zonnemassa bestaat, blijkt wel uit de onderstaande opsomming van enkele der gevonden waarden.

STRATONOFF (zonnefakkels nabij den aequator)	26,06 [1]
CARRINGTON (zonnevlekken nabij den aequator)	26,82 [1]
DUNÉR (fotosfeer nabij den aequator)	27,37 [1]
HORNSTEIN (magnetische waarnemingen te Praag)	26,5 [1]
Waarschijnlijke waarde, door AD. SCHMIDT afgeleid uit de magnetische waarnemingen van BROUN, HORNSTEIN, MÜLLER en LIZNAR, tot 1886	25,92 [2]
AD. SCHMIDT (magnetische waarnemingen te Batavia)	25,87 [2]
VAN DER STOK (barometerwaarnemingen van Batavia en Petersburg, magnetische waarnemingen van Praag en Petersburg)	25,80 [3]
VON BEZOLD (onweders in Zuid-Duitschland)	25,84 [1]
EKHOLM en ARRHENIUS (poollichten)	25,929 [1]
BIGELOW (meteorologische en magnetische waarnemingen in Ver. St. v. N. Amerika)	26,68 [4]

De keuze die wij doen zullen uit dit materiaal moet grootendeels gewettigd worden door het resultaat. Echter bestaan er ook a priori wel goede redenen om de voorkeur te geven aan de periode, door EKHOLM en ARRHENIUS gevonden in de menigvuldigheid der poollichten. Want al staan de uitkomsten van anderen (in het bijzonder die welke door AD. SCHMIDT en door VAN DER STOK verkregen zijn)

---

[1]) ARRHENIUS, Lehrb. d. kosmischen Physik, p. 148.

[2]) AD. SCHMIDT, Sitz. Ber. Kais. Akad. d. W. Wien, Bd. 96, p. 990 en 1005.

[3]) VAN DER STOK, Verh. Kon. Akad. v. W. Amsterdam, 1890.

[4]) BIGELOW, Un. States Weather Bureau Bulletin No. 21, Washington, 1898. Zie ook de kritiek van SCHUSTER, Terrestr. Magn. III, p. 179.

uit het oogpunt van zorgvuldige en kritische bewerking der gegevens allerminst bij die van EKHOLM en ARRHENIUS achter — de variaties van den barometerstand en de schommelingen van het aardmagnetisme zijn ingewikkelder verschijnselen. Zij hangen samen met de plaatselijke gesteldheid van den aardbodem, de verdeeling van land en zee, enz.; de circulatie ook in de onderste lagen van den dampkring oefent er grooten invloed op uit. Daarentegen schijnen de poollichten hoofdzakelijk in hoogere luchtlagen te ontstaan en ons dus een meer directe inwerking van de zonnestraling te openbaren, zoodat de periode er vermoedelijk scherper in uitkomt.

Terwijl de verschillende deelen der zonnemassa uiteenloopende omloopstijden hebben, moet zich natuurlijk ergens in het aequatorvlak wel een punt bevinden, waarvan de synodische omloopstijd 25,929 dagen bedraagt. Door dit punt denken wij ons een boloppervlak B gelegd, waarvan het middelpunt gekozen wordt in het massamiddelpunt der zon, en wij laten den bol draaien om de as der zon met een constante hoeksnelheid, zóó, dat zijn synodische omwentelingstijd gemiddeld 25,929 dagen is. Dit boloppervlak vertegenwoordigt voor ons „de wentelende zon"; maar wij houden in het oog dat ten opzichte van B de verschillende deelen der gasmassa van plaats kunnen veranderen.

De lijn AZ, die het middelpunt A van de aarde met het middelpunt Z van de zon verbindt, snijdt B in een punt P. Wij noemen dit punt *de projectie van de aarde op de zon* en zullen daarvan de baan op B bepalen.

De helling van den zonsaequator op de ecliptia bedraagt 7°15'. Omstreeks 4 Juni en 6 December gaat de aarde door de knoopenlijn. In Fig. 1 is een gedeelte van het boloppervlak B voorgesteld; EE'

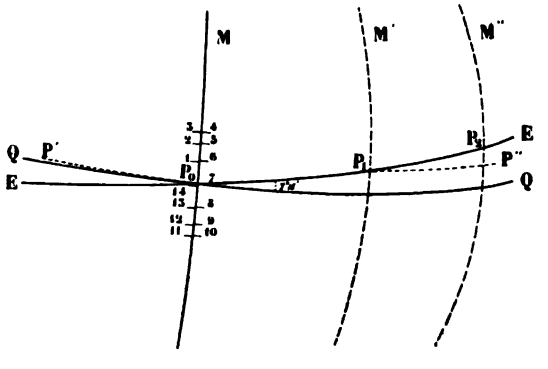


Fig. 1.

is de doorsnede met de ecliptica, QQ' die met den zonsaequator. Den 4den Juni bevindt zich de projectie der aarde in P_0. Door dit

punt leggen wij den eersten meridiaan M. Na ongeveer 25,929 dagen heeft M een synodischen omloop gemaakt en wordt dan ten tweeden male door de lijn $A\,Z$ (niet geteekend in de figuur) gesneden, nu in een punt P_1 dat een weinig benoorden den aequator ligt. P heeft in dien tusschentijd op den bol één winding $P_0 P' P'' P_1$ van zijn spiraalvormige baan beschreven.

De volgende snijpunten P_2 en P_3 der baan van P met den eersten meridiaan liggen wederom meer noordelijk; doch omstreeks 3 September bereikt de baan de grootste breedte (7°15') om vervolgens den aequator weer te naderen en te snijden op 6 December, even voorbij P_7.

Al de snijpunten voor één jaar zijn aangeduid op den meridiaan M in diens eersten stand. P_8 tot P_{14} liggen in het zuidelijk halfrond. P_{14} wordt bereikt na $14 \times 25{,}929 = 363{,}006$ dagen; het siderische jaar heeft 365,256 dagen, dus P_{14} valt *niet* samen met P_0; de baan van P snijdt den zonsaequator pas 2,25 dagen later.

De spiraal die door P in het tweede jaar doorloopen wordt gaat derhalve door geheel andere punten van het boloppervlak dan die van het eerste jaar. Dit geldt evenzeer voor de volgende spiralen; zij verspringen telkens een hoek $\frac{2{,}25}{25{,}929} \times 2\pi$. De spiralen van het twaalfde en van het dertiende jaar liggen wederom zeer dicht bij die van het eerste jaar en ter weerszijden daarvan. Men kan dus verwachten, telkens na verloop van ruim 11 jaren een *ongeveer* gelijke opeenvolging van toestanden zich te zien herhalen. [1])

Het komt er nu op aan te onderzoeken, welke toestanden en verschijnselen beheerscht kunnen worden door de plaats van het punt P op den bol.

De zon is een onmetelijk groote stofmassa, van welke wij met het oog op haar ouderdom wel mogen onderstellen dat zij sedert menschenheugenis in stationairen toestand verkeert. De ontzettende uitbarstingen die men aan hare oppervlakte meent te zien hebben wel is waar steeds tot een gansch andere voorstelling aanleiding gegeven, maar wij zien thans in [2]) dat betrekkelijk geringe locale

---

[1]) Hadden wij voor de Hornsteinsche periode 25,924 genomen in plaats van 25,929, dan zou voor de gemiddelde waarde der vlekkenperiode gevonden zijn $\frac{25{,}924}{2{,}32} = 11{,}17$ jaren. Indien wij dus omgekeerd de lijst, voorkomende op blz. 303, wilden aanvullen met een waarde die op grond van theoretische beschouwingen is afgeleid uit de 11-jarige periode der zonnevlekken, dan zou daarvoor in aanmerking komen het getal **25,924**.

[2]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. XI p. 126—135.

dichtheidsveranderingen, zooals die zich moeten voordoen in wervels langs de discontinuiteitsoppervlakken tusschen stationair stroomende gaslagen, voldoende zijn om sterk veranderlijke optische werkingen (protuberanties, enz.) teweeg te brengen.

Wij denken ons dus de groote stroomingen in de zon als cyclische bewegingen, waarbij de configuratie van het geheel gedurende zeer langen tijd nagenoeg dezelfde blijft, terwijl slechts langs discontinuiteitsoppervlakken eenigszins veranderlijke stofverdeeling wordt aangetroffen, tengevolge van de golf- en wervelbeweging. Natuurlijk moet, daar de zon niet volmaakt symmetrisch is rondom haar as, de bewegelijkheid der deelen wel een geleidelijke vormverandering ten gevolge hebben, maar die laten wij voorloopig buiten beschouwing.

De stralen van de helder lichtende kern der zon komen, waar zich de aarde ook moge bevinden, steeds tot ons door een ruimte, waarin de stof ongelijkmatig verdeeld is. Het punt P bepaalt nu, om zoo te zeggen, de hoofdeigenschappen van het optisch stelsel, waardoor wij de zon aanschouwen. Met de plaats van P verandert dit stelsel; doorloopt P ten tweeden male eenzelfde baan op den wentelenden bol, dan zullen voor den waarnemer op aarde alle verschijnselen die door lichtbreking in de zonnegassen worden beheerscht, zich in dezelfde volgorde herhalen.

II. De veranderlijkheid der zonnestraling.

Dat de aard en de sterkte der zonnestraling veranderlijk zijn, is een bekend feit. Wat de *totale sterkte* betreft kon dit actinometrisch moeilijk worden uitgemaakt, wegens den storenden en onberekenbaren invloed der bewolking; men heeft dit dus langs indirecten weg (uit den gang in de gemiddelde temperatuur over de geheele aarde) gevonden. Maar de nauwkeurige beschouwing der Fraunhofersche lijnen heeft veranderlijkheid van den *aard* der straling doen kennen; zij heeft geleerd dat vele lijnen soms meer, soms minder verbreed zijn (Jewell [1]) Hale [2]), Langley [3])). Ook in het spectrum der zonnevlekken, waar

[1]) Jewell, Astroph. Journ. 3, 89—113, 1896; 11, 234—240, 1900.

[2]) Hale, Astroph. Journ. 3, 156—161, 1896; 16, 220—233, 1902.

[3]) Langley, Annals of the Astroph. Observatory of the Smiths. Instit., Vol. I, 1900. Op blz. 208, 209 en 216 is aldaar sprake van onregelmatige veranderingen in het warmtespectrum (vooral in ψ en Ω), die niet door absorptie in onzen dampkring schijnen veroorzaakt te worden en dus afhankelijk zijn van kosmische invloeden. De schoone onderzoekingsmethode van Langley kan van de allergrootste beteekenis worden voor de studie der veranderlijkheid van de zonnestraling, daar zij onmiddellijk vergelijkbare waarden levert voor de energie der verschillende stralensoorten in een zoo belangrijk gedeelte van het spectrum.

tal van lijnen bijzonder sterk verbreed zijn, heeft N. LOCKYER [1]) de groote veranderlijkheid dier verbreedingen opgemerkt; hij en W. LOCKYER hebben bovendien gevonden, dat het gemiddeld type van het vlekkenspectrum eene periodieke wijziging ondergaat, waarvan de periode samenvalt met die der zonnevlekken-frequentie.

Of in het wisselend uiterlijk der Fraunhofersche lijnen van het gemiddelde fotosfeerspectrum deze periodiciteit óók bestaat, is nog niet voldoende onderzocht. Het zeer abnormale spectrum dat door HALE [2]) gefotografeerd werd in 1894 (dus in een tijd van veel zonnevlekken) vertoonde, zooals ik elders heb aangetoond [3]), de eigenaardigheid dat lijnen, wier zoogenaamde „omkeeringen" gewoonlijk in het chromosfeerspectrum krachtig vertegenwoordigd zijn (meerendeels behoorende tot *Fe*, *H*, *Ca*, *Sr*, *Al*, *Ti*), daarin *verzwakt* waren, terwijl met de *versterkte* lijnen (toekomende aan *Zr*, *Mn*, *Y*, *V*, en van onbekenden oorsprong) geen chromosfeerlijnen correspondeerden. De periodieke veranderlijkheid, door LOCKYER opgemerkt in het vlekkenspectum, bestond hierin, dat wanneer in de tijden van veel zonnevlekken de meest verbreede lijnen werden uitgezocht, dit meerendeels „unknown lines" (d. w. z. lijnen die in het gewone zonnespectrum uiterst zwak waren) bleken te zijn; terwijl dan juist de sterke lijnen van *Fe*, *Ni*, *Ti*, die tijdens een vlekkenminimum vaak verbreed werden gezien, op den achtergrond traden. De overeenkomst tusschen deze abnormaliteit en die van het spectrum van HALE valt terstond in het oog. Ongelukkigerwijs valt het gedeelte van het spectrum waarover de waarnemingen van LOCKYER zich uitstrekken (λ 4863 tot λ 5893) geheel buiten het gedeelte dat voorkomt op de bedoelde fotografieën van HALE (λ 3812 tot λ 4132), zoodat onmiddellijke vergelijking niet mogelijk is; maar de overeenstemming waarop wij wezen doet ons verwachten, dat ook in het uiterlijk van het gewone fotosfeerspectrum, buiten de vlekken, de ruim 11-jarige periode wel gevonden zal worden.

LOCKYER neemt aan dat ten tijde van het vlekkenmaximum verhoogde zonnewerkzaamheid heerscht; de heviger erupties zouden dan een zeer veel hoogere temperatuur op de zon ten gevolge hebben. Daaraan schrijft hij het verschijnen der onbekende lijnen en het verminderen in sterkte van de bekende lijnen toe, naar analogie van de veranderingen die emissiespectra ondergaan als men van den lichtboog tot de inductievonk overgaat [4]).

---

[1]) LOCKYER, Proc. Roy. Soc. 40, p. 347; 42, p. 37; 46, p. 385; 57, p. 199; 67, p. 409, (1886—1900).

[2]) HALE, Astroph. Journ. 16, 220—233.

[3]) Versl. Natuurk. Afd. Dl. XI, p. 650—663. Astroph. Journ. 18, p. 50—64.

[4]) LOCKYER, Proc. Roy. Soc. 67, p. 411—416, (1900).

Maar nu zijn onlangs door CH. NORDMANN [1]) de uitkomsten gepubliceerd van een uitvoerig onderzoek aangaande de veranderingen van de jaargemiddelden der temperatuur over de gansche aarde, gedurende het tijdvak 1870—1900. Het blijkt dat de gemiddelde temperatuur inderdaad eene periodieke verandering ondergaat, samentreffende met de zonnevlekkenperiode, doch in dien zin, dat met de maxima der kromme van de vlekkenfrequentie juist de minima der temperatuur-kromme overeenkomen. Dit is een hoogst ernstig bezwaar tegen de beschouwingen van LOCKYER.

De vraag doet zich voor of onze op dispersie berustende theorie de waarnemingen van LOCKYER en het resultaat van NORDMANN beide verklaren kan zonder op tegenstrijdigheden te stuiten.

Wij zien in de genoemde bijzonderheden van het vlekkenspectrum een verschijnsel, geheel gelijksoortig met de abnormaliteiten van het spectrum van HALE.

Deze laatste hebben wij kunnen verklaren in de onderstelling, dat tijdens de opname een lange corona-uitlooper juist naar de aarde gericht was, zoodat men nagenoeg rakelings langs discontinuiteitsoppervlakken keek. De zichtbare structuur der corona, met haar lange, bijna rechte strepen, is ons een aanwijzing dat het licht der zon, al naar gelang van de plaats die de aarde inneemt, nu eens wèl, dan eens niet langs scherp geteekende discontinuiteitsvlakken ons bereiken moet. Zien wij nog steeds af van mogelijke veranderingen in de stofverdeeling der zon zelve, dan zou voor ieder oogenblik de toestand volkomen bepaald zijn door de plaats van het punt P in zijn spiraalvormige baan op den bol B (zie blz. 305), en wij hebben slechts aan te nemen *dat de lijn PA in de jaren van veel vlekken vaker over een groote lengte rakelings langs discontinuiteitsvlakken loopt, dan ten tijde van een vlekkenminimum.*

Is aan deze voorwaarde voldaan, dan luidt de nadere opheldering der spectrale bijzonderheden aldus:

Een monochromatische lichtbundel, strijkende langs een discontinuiteitsoppervlak, verandert sterk in divergentie wanneer voor die bepaalde stralensoort de middenstof een groote (positieve of negatieve) refractie-constante heeft. De kans op vermeerdering van de divergentie is daarbij grooter dan die op vermindering, omdat de stof ijler wordt met toenemenden afstand tot het middelpunt der zon. In het algemeen zal dus zulk een bundel de aarde bereiken met geringere intensiteit dan de bundels van stralensoorten die minder sterke kromming ondergaan. Het gevolg daarvan is dat alle Fraunhofersche

---

[1]) CH. NORDMANN, C. R. 136, p. 1047—1050, (1903).

lijnen die anomale dispersie veroorzaken, wegens de uiteenspreiding der naburige lichtsoorten een min of meer verduisterden achtergrond verkrijgen. Voor sommige lijnen is de achtergrond breed (H, K, waterstoflijnen, ijzerlijnen, in een woord de bekende uitvloeiende lijnen van het zonnespectrum), voor andere smal; dit hangt samen met het gehalte van de zonnemassa aan die stoffen en met den vorm der dispersiekromme, maar in ieder geval moet toch de gemiddelde intensiteit, over het geheele spectrum genomen, door het strijken van het licht langs discontinuiteitsvlakken kleiner zijn geworden. Ten tijde van een vlekkenmaximum is dit in sterkere mate het geval dan tijdens een minimum. Daarmee is het resultaat van NORDMANN, betreffende den gang der gemiddelde jaartemperatuur op aarde, verklaard [1]).

Nu blijft nog over te bewijzen, dat dezelfde oorzaak die tijdens vlekken-maxima zwakke lijnen van het vlekkenspectrum sterker maakt, tegelijk sterke lijnen zwakker kan doen schijnen.

Daartoe herinneren wij wederom aan onze verklaring van het abnormale spectrum van HALE. Wij onderstelden toen dat de corona een „buisvormige" structuur had. Thans willen wij, als gevolg van latere overwegingen, de structuur van de buitenste deelen der zon liever „plaatvormig" noemen — hetgeen in de conclusies onzer vroegere mededeeling geen verandering brengt. Als nu het licht ongeveer evenwijdig aan de discontinuiteitsvlakken door deze structuur gaat, volgen de allersterkst gekromde stralen golfvormige banen (zie Versl. Natuurk. Afd. Dl. XI p. 658 en 659). Zij worden dus bijeengehouden, als het ware voortgeleid langs de plaatvormige structuur, en bereiken daardoor de aarde met grooter intensiteit dan stralen die minder sterk worden gekromd. Bij Fraunhofersche lijnen met een breeden achtergrond (toekomende aan stoffen die betrekkelijk sterk vertegenwoordigd zijn onder de corona-gassen zoodat zij ook tijdens de vlekken-minima reeds tot sterke anomale dispersie aanleiding geven) zal dus de naaste omgeving der eigenlijke absorptielijn ten tijde van een vlekken-maximum juist *helderder* schijnen. Immers de sterkere straalkromming die deze periode kenmerkt doet den

[1]) De lichtsoorten die door verstrooiing weggenomen zijn uit het voor ons zichtbare zonlicht begeven zich naar andere streken des hemels, ver van de baanvlakken der planeten, waar zij als fakkelstraling, chromosfeerlicht en coronalicht gezien zouden worden. Kon men de gemiddelde straling daar spectroscopisch onderzoeken, dan zou men er in het doorloopend spectrum heldere lijnen aantreffen, ter weerszijden van en zeer kort bij de eigenlijke absorptielijnen. Sommige sterren vertoonen dit verschijnsel; men zou het dus kunnen verklaren door te onderstellen dat men daar te doen had met lichamen, gelijkende op de zon, doch die men beziet in een richting, sterk hellende op hun aequator.

wazigen achtergrond wel is waar nog breeder worden, maar brengt tevens in de centrale deelen licht terug. Men krijgt den indruk alsof de absorptielijn verzwakt is. Daarentegen zal bij lijnen met een zwakken, smallen achtergrond de versterking van dezen in een tijdperk van veel zonnevlekken geheel tot haar recht komen.

De hier gegeven verklaring wordt gesteund door de uitkomst van een experimenteel onderzoek dat elders in bijzonderheden beschreven zal worden. Het betreft den invloed van een stelsel van kunstmatige discontinuiteitsvlakken op het absorptiespectrum van natriumdamp. De opstelling is in beginsel dezelfde als die, welke beschreven is in mijne mededeeling „over maxima en minima van lichtsterkte die binnen de verbreedingen van spectraallijnen somtijds zichtbaar zijn" [1]: een bundel electrisch licht valt op de spleet van een grooten roosterspectroscoop na een lange, plaatvormige natriumvlam doorloopen te hebben. Maar aan den brander was thans bijzondere zorg besteed. De uitstroomingsopening is 75 c.M. lang en 0,15 c.M. breed; een regelbaar mengsel van lichtgas en lucht wordt zoodanig ingevoerd dat de vlam over haar geheele lengte gelijkmatig brandt. Verder is binnen den brander een inrichting aangebracht die in staat stelt de vlam van natriumdamp te voorzien, en wel op zulk een wijze dat men de hoeveelheid van dien damp binnen zeer wijde grenzen uiterst gemakkelijk tijdens de proefneming regelen kan.

Met dezen toestel is onderzocht welken invloed het absorptiespectrum ondervindt van veranderingen in den hellingshoek tusschen de discontinuiteitsvlakken en den lichtbundel; van wijzigingen in de hoeveelheid van den natriumdamp; van diaphragma's op den weg der lichtstralen, enz. Hetgeen men hierbij waarneemt is volkomen verklaarbaar uit de verschillende straalkromming die de anomaal verstrooide lichtsoorten ondergaan, en de veranderlijke eigenaardigheden van het zonnevlekkenspectrum laten zich bij deze proeven treffend nabootsen. In het bijzonder ziet men duidelijk dat, indien de vlam evenwijdig is aan den lichtbundel, een kleine hoeveelheid natriumdamp zeer donkere verbreede D-lijnen teweeg brengt, bijv. 0,5 of 1 Ångstr. eenh. breed; terwijl vermeerdering van het gehalte aan natriumdamp de lijnen tot steeds breedere banden uitspreidt, die van het midden uit lichter worden, slechts een smalle, scherpe centrale absorptielijn overlatende.

---

[1]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. XI. p. 770.

III. DE PERIODIEKE VERANDERINGEN IN HET UITERLIJK DER ZON.

1. *Zonnevlekken en Fakkels.*

Dat men zonnevlekken kan beschouwen als producten van straalbreking, in het bijzonder van anomale dispersie, heb ik in beginsel reeds aangetoond in een mededeeling van Februari 1900 [1]). EBERT heeft daarop een proef beschreven [2]) waarbij — door de dispersie die het licht eener booglamp onderging in een vlam van brandend natrium — verschijnselen werden voortgebracht, die inderdaad groote gelijkenis vertoonden met hetgeen men waarneemt bij zonnevlekken, vooral ook wat spectrale bijzonderheden betreft, de omkeeringen der lijnen, de verschuivingen en vertakkingen, enz.

Ik heb die proef onlangs herhaald, doch in plaats van stukjes brandend natrium de 75 c.M. lange vlam gebezigd. Dit had het voordeel dat men de omstandigheden beter regelen en de verschijnselen rustiger waarnemen kon. In hoofdzaak verkreeg ik dezelfde resultaten als EBERT.

Maar onze vlam veroorloofde bovendien eenige waarnemingen te doen omtrent de optische werking van nagenoeg platte discontinuiteitsoppervlakken. De beteekenis van dergelijke oppervlakken voor de zonnetheorie maakt het wenschelijk, de bedoelde waarnemingen in het kort te vermelden.

Het licht van een booglamp werd geconcentreerd op een diaphragma van 15 m.M. middellijn, dat geplaatst was ongeveer in het brandpunt van een tweede lens. De uit deze tredende lichtbundel was zwak divergeerend; in den stralenkegel bevond zich op 20 meter afstand een kijker die ingesteld werd op de tweede lens. Wanneer men dan het oculair van den kijker een weinig uitschoof, kon op een scherm een vergroot beeld van de lens worden opgevangen: dit stelde het zonnebeeld voor. Op den weg tusschen lens en kijker, kort bij de eerste, werd nu de lange vlam geplaatst. Was de branderopening nauwkeurig evenwijdig gesteld aan de as van den stralenbundel, zoodat de verlengden der discontinuiteitsoppervlakken het objectief van den kijker troffen, dan zag men in het nagebootste zonnebeeld een stelsel van twee ongeveer evenwijdige zeer donkere vlekken, teweeggebracht door de twee bladen der vlam waarin de verbranding hoofdzakelijk plaats vindt. Een geringe standsverandering van den brander had grooten invloed op de gedaante van de vlekken;

---

[1]) Versl. Natuurk. Afd. Dl. VIII, p. 520.

[2]) H. EBERT, Die anomale Dispersion glühender Metalldämpfe und ihr Einfluss auf Phänomene der Sonnenoberfläche. Astron. Nachr. 155, S. 179—182.

draaide men den brander enkele graden om een vertikale as, dan bleven natuurlijk dwarrelende intensiteitsverschillen zichtbaar, over een breeder gedeelte van het lichtveld, maar de duidelijke zwarte vlekken waren spoedig verdwenen.

Stellen wij ons thans meer in bijzonderheden voor, hoe volgens den tegenwoordigen stand onzer kennis de constitutie van de gasvormige zonnemassa zijn moet. Wij treffen daarin de door EMDEN [1]) het eerst beschreven omwentelingsoppervlakken aan, discontinuiteitsvlakken waarin volgens v. HELMHOLTZ golving en wervelvorming plaats vindt. Het ligt voor de hand te onderstellen, dat het gestreepte uiterlijk der corona ons de beschrijvende lijnen dezer oppervlakken ten naaste bij te zien geeft — al laten wij voor 't oogenblik in het midden *hoe* dit geschiedt.

In het algemeen zal loodrecht op de discontinuiteitsvlakken de dichtheid het snelst veranderen; hebben zich in die vlakken bovendien wervels gevormd, dan is in de wervelassen de dichtheid een minimum.

Men kan derhalve de structuur der zon in groote trekken plaatvormig noemen, buisvormig in engeren zin is zij daar, waar werveling gevonden wordt. De meest voorkomende richting der wervelassen valt overal samen met den loop der beschrijvende lijnen van de discontinuiteitsoppervlakken, maar overigens zijn de wervels in die vlakken zeer verschillend georienteerd. Sommige discontinuiteitsoppervlakken zijn zóó gelegen, dat hunne verlengden de aarde treffen; wij kijken dan bijna rakelings langs een blad van zulk een oppervlak naar de zon. Deze bladen projecteeren zich op de zonneschijf in 't algemeen als meer of minder smalle strooken, evenwijdig aan den zonsaequator. Hoe smaller die strooken zijn, hoe meer onze gezichtslijnen naderen tot werkelijke raaklijnen aan de discontinuiteitsoppervlakken, en hoe sterker dus de invloed der lichtbreking, d. w. z. de verstrooiing vooral van het anomaal gebroken licht, zijn zal. De breedte der projectiestrooken op de verschillende deelen der zonneschijf wijzigt zich natuurlijk met de plaats van het punt P op den bol B.

Valt de as van een wervel juist in de gezichtslijn, dan vertoont zich een donkere stip. In een gebied waar sterke werveling plaats vindt behoeven de afzonderlijke vortex-assen niet onderling evenwijdig te zijn, al moeten zij toch wel ten naaste bij in de discontinuiteits-oppervlakken liggen. Daaruit laat het zich verklaren dat een vlek — een samenstel van zeer vele wervels — bij de wenteling der zon geruimen tijd kan zichtbaar blijven, onder voortdurende verandering van gedaante, omdat men telkens langs andere wervel-

[1]) R. EMDEN, Beiträge zur Sonnentheorie. Ann. d. Phys. [4], 7, p. 176—197.

assen kijkt. Verder kan de boven beschreven proef met de lange natriumvlam dienen om eenigszins aanschouwelijk te maken, dat men wervels, gelegen in discontinuiteitsoppervlakken die zich niet smal projecteeren, ook *niet* als duidelijke vlekken te zien krijgt. Dat is bijv. het geval met wervels die op meer dan 30° heliografische breedte gevormd worden. Ook nabij den aequator treft men weinig vlekken aan, maar de oorzaak daarvan is waarschijnlijk gelegen in de omstandigheid dat aldaar, overeenkomstig de theorie van EMDEN, minder aanleiding bestaat voor de vorming van wervels.

Vlekken vertoonen zich dus in het algemeen daar, waar de stofverdeeling van dien aard is dat de naar de aarde gerichte lichtbundels een buitengewoon groote vermeerdering van divergentie ondergaan. Daarnevens moeten natuurlijk ook plaatsen voorkomen, waar de dichtheidsverdeeling juist tot sterke vermindering van divergentie aanleiding geeft: dat zijn de *fakkels*. In de zoogenaamde „poriën en granulaties van de fotosfeer" vinden wij dezelfde tegenstelling op kleinere schaal terug. Al deze zonneverschijnselen zijn aan snelle vormveranderingen onderhevig daar het ingewikkelde optische stelsel, waardoor de lichtstralen tot ons komen, zich met betrekking tot de aarde beweegt.

De periodiciteit der zonnevlekken. Na het bovenstaande is het wel duidelijk dat wij, om de ruim elfjarige periode in de frequentie, in de gemeenschappelijke oppervlakte en in de gemiddelde heliografische breedte der zonnevlekken te verklaren, niet genoodzaakt zijn een periodieke verandering in de „werkzaamheid" van de zon aan te nemen.

Onderstellen wij eens dat alle werkelijke vormverandering in de zon plotseling ophield; dat de geheele gasmassa bleef in den toestand waarin zij op een gegeven oogenblik verkeert, maar dat de rotatie voortging; dan zou zich in het uiterlijk der zon, de ligging van vlekken en fakkels enz., *toch* een x-jarige periode vertoonen omdat telkens na x jaren het punt P weer ongeveer dezelfde baan beschrijft.

Daar intusschen de werkelijke configuratie van het zonnelichaam wèl verandert — hoewel waarschijnlijk langzaam en vrij geleidelijk — moet men de waargenomen periode van gemiddeld 11,2 jaren beschouwen als ontstaan uit de samenwerking van een *doorloopende* (misschien eenigszins onregelmatige maar niet noodzakelijk periodieke) *verandering in de discontinuiteits-oppervlakken der zon* met de *periodieke plaatsverandering der aarde* ten opzichte van „het gemiddelde roteerende zonnelichaam."

Dit laatstgenoemde begrip definieeren wij als den bol B wiens

synodische omloopstijd gelijk is aan de periode van ongeveer 26 dagen die men in *aardsche* verschijnselen heeft opgemerkt.

Trachten wij ons nog iets nader rekenschap te geven van de wijze, waarop de periodieke plaatsverandering van ons gezichtspunt veroorzaken kan, dat het aantal vlekken dat men in den loop van een jaar waarneemt van een maximum uit langzamerhand afneemt, om dan na 6 of 7 jaren weer te gaan aangroeien en na 11 jaren opnieuw een maximum te bereiken.

Wij stellen ons daartoe de spiraal van 14 windingen voor, doorloopen in het jaar van een vlekken-maximum. De daarop volgende jaar-spiraal is een zekeren afstand verschoven ten opzichte van de eerste, maar ligt toch in haar geheelen loop nog vrij dicht bij de eerste. Zij correspondeert dus wel is waar niet met de reeks van optische combinaties die *het gunstigst* was voor het zichtbaar zijn van vele vlekken, maar vermoedelijk toch ook niet in eens met een *veel minder* gunstige reeks. Het is daarom waarschijnlijk, dat in het tweede jaar het aantal vlekken slechts weinig kleiner zal zijn dan in het eerste.

De derde jaar-spiraal is wederom verschoven ten opzichte van de tweede en is dus nog een weinig verder verwijderd van de spiraal, die het grootste aantal voor vlekken gunstige optische combinaties doorliep; enz.

Men houde bij deze beschouwing in het oog, dat de baan van P slechts uiterst weinig helt ten opzichte van de discontinuiteitsoppervlakken, en dus nu eens over groote lengten nagenoeg langs deze oppervlakken, dan wederom over nog veel grootere lengten tusschen twee discontinuiteitsoppervlakken door kan loopen.

Er is geen reden om te verwachten dat de vermindering in het vlekken-aantal geheel regelmatig zal plaats hebben; maar in ieder geval moet er een jaar-spiraal komen, waarin de omstandigheden voor het verschijnen van vlekken het minst gunstig zijn, want naarmate men de twaalfde spiraal nadert, die ongeveer samenvalt met de eerste, moeten de condities noodzakelijk weer verbeteren.

De vlekkenperiode is niet constant van lengte en de hoogte der maxima is ongelijk. Dit zou reeds het geval moeten zijn indien de zon volmaakt onveranderlijk was, omdat de 12de spiraal van P niet *nauwkeurig* samenvalt met de eerste; maar bovendien zullen wijzigingen in de stofverdeeling de kans op ongelijkheid van de opeenvolgende schommelingen nog vermeerderen.

2. *Protuberanties.*

Bij een vroegere gelegenheid [1]) hebben wij van de protuberanties en hunne spectrale eigenaardigheden eene verklaring gegeven, berus-

[1]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. XI, p. 126.

tende op anomale dispersie van het fotosfeerlicht in de wervelende deelen der discontinuiteitsoppervlakken die zich aan den rand der zonneschijf projecteeren. Thans zullen wij gemakkelijk kunnen inzien in hoeverre deze verschijnselen tot vlekken en fakkels in betrekking staan, en dat zij, op dezelfde gronden als de zonnevlekken, in de menigvuldigheid en in de plaats van hun verschijnen eene zekere periodiciteit moeten vertoonen.

De zoogenaamde metallische of eruptieve protuberanties treft men slechts aan in de nabijheid — althans in de zonen — der vlekken; nooit in de poolstreken. De meer wolkachtige protuberanties daarentegen worden op alle breedten gevonden. Naar onze theorie laat zich dit aldus verklaren. Voor lichtsoorten, in het spectrum thuisbehoorende nabij de lijnen van *Na*, *Mg*, *Ba*, *Fe*, *Ti*, *Cr*, *Mn*, die men in de metallische protuberanties aantreft, is de anomale dispersie geringer dan voor de naaste omgeving der lijnen van *H*, *He*, *Ca*, zoodat er grootere dichtheidsverschillen noodig zijn om de „eruptieve" dan om de wolkachtige protuberanties (die in den regel slechts de lijnen van *H*, *He* en *Ca* te zien geven) voort te brengen. Volgens de berekeningen van EMDEN is nu inderdaad op middelbare breedten krachtiger werveling te verwachten dan in de aequatoriale en de poolstreken.

Het verschijningsgebied van de protuberanties moet wel breeder zijn dan dat van de vlekken, want zoodra men zich den loop der discontinuiteitsoppervlakken en der wervelassen goed voor oogen houdt (men kan zich daarbij laten leiden door de gedachte aan den vorm der coronastralen op goede eclipsfotografieën), dan ziet men terstond in dat de zichtbaarheid van zonnevlekken gebonden is aan strengere voorwaarden wat betreft de ligging der aarde ten opzichte van de structuurelementen der zon, dan de zichtbaarheid van protuberanties. Immers protuberanties vertoonen zich reeds, wanneer slechts langs de gezichtslijn naar den schijnbaren zonnerand zich een gebied van werveling uitstrekt, dus vooral wanneer de gezichtslijn daar ter plaatse raakt aan het discontinuiteitsoppervlak. Voor het verschijnen van vlekken is de voorwaarde, dat de gezichtslijn niet alleen raakt aan het discontinuiteitsvlak ter plaatse van de werveling, maar dat zij bovendien nog ongeveer samenvalt met de richting van wervelassen.

De periodiciteit der protuberanties. Op welke plaatsen van den zonnerand men op een gegeven oogenblik protuberanties ziet, wordt natuurlijk niet alleen door den toestand der zon zelve bepaald, maar mede door de plaats van het punt *P*. De periodiciteit in de beweging van *P* moet derhalve bij de protuberanties worden teruggevonden, zoowel in hare frequentie als in hare ligging.

Een duidelijk grafisch overzicht van de periodiciteit der vlekken en der protuberanties in verband met hare gemiddelde heliografische breedten vindt men o.a. in eene mededeeling van SIR N. LOCKYER en W. J. S. LOCKYER over: „Solar Prominence and Spot Circulation 1872—1901" [1]). In voorafgaande artikelen [2]) hadden dezelfde onderzoekers reeds de opmerking gemaakt „dat de tijden van sterkste protuberantie-ontwikkeling in de hoogere breedten aanmerkelijk afwijken van die in de meer aequatoriale zonen. De laatste hangen nauw samen met de tijden van vlekken-maxima, de eerste vallen daartusschen, zoowel voor 't noordelijk als voor 't zuidelijk halfrond."

Daar volgens onze opvatting protuberanties het duidelijkst gezien worden nabij de plaatsen waar de gezichtslijn raakt aan wervelende deelen van discontinuiteitsoppervlakken, is het begrijpelijk dat dit ten tijde van vlekkenmaxima het veelvuldigst in de zonen der vlekken voorkomt, en dat de meest gunstige positie voor het zien van protuberanties op andere breedten, ook op andere tijden valt.

De kromme die de veranderingen in de veelvuldigheid der protuberanties weergeeft, vertoont daarom wel is waar de elfjarige vlekkenperiode, maar wijkt toch ook in menig opzicht van de vlekkenkromme af. Kleinere maxima en minima van frequentie leggen zich over de hoofdgolf en wijzen op een (niet constante) periode van ongeveer 3 jaren. Wij zien voor een dergelijke fluctuatie voldoende aanleiding in de opeenvolging van standen, die de onregelmatig gebouwde zonnemassa ten opzichte van de aarde inneemt.

IV. DE PERIODICITEIT IN DE VARIATIES VAN METEOROLOGISCHE EN AARDMAGNETISCHE ELEMENTEN.

1. *Is de hypothese der veranderlijke zonnewerkzaamheid onmisbaar?*

In het voorafgaande hebben wij de veranderlijkheid der zonneverschijnselen voor het grootste gedeelte aan de doorloopende verplaatsing van het gezichtspunt toegeschreven, waaruit wij de gasmassa aanschouwen. De wijzigingen die in den algemeenen toestand van het zonnelichaam zelf ontstaan wegens de uitstaling en de relatieve beweging der gaslagen, onderstelden wij betrekkelijk klein en geleidelijk verloopend; heftige bewegingen, uitbarstingen, perioden van verhoogde en van verflauwde „werkzaamheid" der zon behoefden wij in ons verklaringssysteem niet aan te nemen. De hoeveelheid energie die door de zon per tijdseenheid wordt uitgezonden konden wij beschouwen als nagenoeg constant.

[1]) Sir N. LOCKYER and W. J. S. LOCKYER, Nature 67, p. 569—571, (1903).
[2]) Dezelfden, Nature 66, p. 249, (1902); 67, p. 377.

Op den eersten blik schijnt het nu echter des te moeilijker, rekenschap te geven van de periodieke veranderlijkheid van talrijke aardsche verschijnselen die in hun beloop de frequentie van zonnevlekken of van protuberanties op den voet volgen.

Intusschen is er, voor zoover mij bekend, op de onderstelling dat de uitgestraalde zonne-energie wèl periodiek verandert toch nog geen enkele verklaring van den waargenomen samenhang tusschen zonnevlekken en aardsche verschijnselen gebouwd, waarvan men zou kunnen zeggen dat het jammer is haar prijs te geven.

Overzien wij in het kort wat men in deze richting beproefd heeft.

De tijdperken van maximale vlekken-frequentie kenmerken zich in het algemeen op aarde door grooter onrust in de verschijnselen en verhoogde circulatie; de neerslag is grooter, er zijn meer cyclonen, meer poollichten, meer magnetische storingen. Maar daar in die tijdperken de gemiddelde temperatuur over de geheele aarde een weinig lager is dan tijdens de vlekken-minima [1]), moet men besluiten dat de totale energie die de aarde bereikt, in de jaren van veel zonnevlekken juist een minimum doorloopt. Dit levert al aanstonds een zekere moeielijkheid op voor verklaringen, die men zou willen gronden op een elfjarige schommeling in de totale door de zon afgestane energie.

Nu zou het echter kunnen zijn dat de uitgestraalde zonne-energie, hoewel in de jaren van veel vlekken gemiddeld kleiner, dan toch sterker veranderlijk was dan gedurende de minima. Men heeft dus onderzocht of met het verschijnen van groote zonnevlekken of fakkels of wel met hun doorgang door den middelsten meridiaan der zon steeds aanmerkelijke storingen in aardsche verschijnselen gepaard gingen. De uitkomst leerde dat dit *niet* altijd het geval is. Nog onlangs is deze quaestie uitvoerig behandeld door A. L. Cortie [2]). Reeds vroeger had Father Sidgreaves uit waarnemingen van 1881—1896 afgeleid dat wel is waar in de jaren van groote zonnewerkzaamheid ook groote magnetische stormen voorkomen; maar vele vlekken gingen *niet* gepaard met magnetische storingen en hevige storingen kwamen somtijds voor op tijdstippen dat de zon vrij was van vlekken. „These results" zegt Cortie, „are adverse to any theory which would place the cause of magnetic storms, and by the cause we mean the efficient cause, anywhere on or in the vicinity of the Sun". Cortie zelf vergeleek gedurende drie jaren (1899—1901) het uiterlijk der zonneschijf met de gelijktijdig te Stonyhurst geschreven magnetische

---

1) Ch. Nordmann, C. R. 136, p. 1047—1050, 1903.

2) A. L. Cortie, S. J., Astrophysical Journal 16, p. 203—210, 1902.

krommen. De *jaargemiddelden* van vlekken-oppervlakte en van variaties in declinatie vertoonden overeenstemmenden gang; maar zijn tabel op blz. 207 l. c, bewijst, dat dit met de *gemiddelden per zonnerotatie* volstrekt niet geregeld het geval is; en nog duidelijker bleek het, dat vlekken en storingen niet noodzakelijk samengaan, als de dagelijksche zonnewaarnemingen met de dagelijksche magnetische krommen onmiddellijk vergeleken werden. Tijdens een groote storing bijv. op 12 Febr. 1899 was de zon vrij van vlekken, terwijl de zeer groote vlek in Mei 1901, die bijna twee zonnerotaties meemaakte, niet gepaard ging met magnetische storingen van eenige beteekenis. CORTIE komt tot het besluit dat zonnevlekken en magnetische stormen waarschijnlijk tot elkander in betrekking staan „als twee samenhangende, hoewel somtijds van elkaar onafhankelijke, gevolgen van een gemeenschappelijke oorzaak."

Indien het dus niet de vlekken en de fakkels zelve zijn, die door hun bijzondere licht- of warmtestraling de onderstelde fluctuaties in den energietoevoer naar de aarde veroorzaken, zou men kunnen denken dat wellicht geheel andere vormen van arbeidsvermogen de hoofdrol spelen in de verschijnselen die ons bezighouden.

Zoo heeft ARRHENIUS [1]) een hypothese ontwikkeld, waarbij de uitkomsten der jongste onderzoekingen over kathodestralen, ioniseering van gassen, eigenschappen der ionen en electronen, drukking van het licht, een ruime toepassing vinden. Hij schrijft de bedoelde periodieke verschijnselen op aarde toe aan negatief geladen zonnestof, dat door bepaalde op de zonneoppervlakte aanwezige werkingscentra uitgezonden wordt (van daar de periode van 25,929 dagen) en waarvan overigens de productie met de zonnewerkzaamheid varieert, namelijk grooter is tijdens de vlekkenmaxima. Het zonnestof wordt door den stralingsdruk in de hemelruimte verspreid; het veroorzaakt negatieve lading in de hoogere lagen der aardatmosfeer. De ontladingen geven aanleiding tot het ontstaan van kathodestralen, noorderlicht; de geladen deeltjes, met den wind meegevoerd, vormen electrische stroomen die het aardmagnetisme storen.

Deze theorie van ARRHENIUS is op verschillende punten bestreden o. a. door CH. NORDMANN [2]), die zelf ter verklaring van den wisselenden invloed der zon op meteorologische verschijnselen een geheel andere onderstelling oppert, namelijk dat de zon *lange electrische golven* uitzendt, en wel vooral in de streken der vlekken en der fakkels en ten tijde van vlekkenmaxima. Waar deze golven van

---

[1]) ARRHENIUS, Rev. gén. d. Sc. 13. p. 65—76; Lehrb. d. kosm. Physik, S. 149—155.

[2]) CH. NORDMANN, Rev. gén. d. Sc. p. 379—388.

HERTZ de hoogere lagen der atmosfeer treffen, maken zij deze beter geleidend en zelflichtend. Daarmede zou verklaard zijn dat tijdens de maxima de electrische stroomen in de atmosfeer versterkt worden, de magnetische variaties grooter zijn en de heldere noorderlichten vaker voorkomen.

Echter treffen, zooals wij zagen, de groote magnetische storingen *niet* ieder afzonderlijk geregeld samen met de aanwezigheid van in 't oog vallende zonneverschijnselen; evenmin de sterke poollichten. De theorie van NORDMANN eischt dus eigenlijk dat men op de zon afzonderlijke uitstralingscentra van lange electrische golven aanneemt, afgescheiden van vlekken en fakkels. Dat vereenvoudigt onze voorstellingen omtrent het zonnelichaam niet.

BIGELOW [1]) wil de inwerking der zon op het aardmagnetisme voor een groot gedeelte beschouwen als een onmiddellijk gevolg van de plaatsing der magnetiseerbare aarde in het magnetische veld der zon; hij onderstelt dat de magnetische toestand der zon sterk veranderlijk is. Maar omdat, volgens berekeningen van Lord KELVIN [2]), die veranderlijkheid ondenkbaar groot zou moeten zijn om de waargenomen storingen in het aardmagnetisme door directe inductie te kunnen veroorzaken, neemt BIGELOW bovendien wisselende electriciteitsontwikkeling in de hoogere luchtlagen aan, veroorzaakt door de ioniseerende werking van veranderlijke zonnestraling. Een gestrenge kritiek op de beschouwingen van BIGELOW is gegeven door SCHUSTER [3]).

Al de genoemde theorieën schieten te kort in eenzelfde zeer belangrijk opzicht. De meteorologische en aardmagnetische storingen zijn namelijk veelal van dien aard, dat zij niet eenvoudig beschouwd kunnen worden als een versterking of een verzwakking van normale werkingen. Bij magnetische storingen bijv. doorloopt de storingsvector allerlei richtingen en grootten op een wijze, die met de dagelijksche variatie geen verband houdt. Het grillig ontstaan der barometrische minima, waarvan in vele streken der aarde de weersgesteldheid zoo zeer afhankelijk is, kan evenmin worden uitgelegd als een blooie vermeerdering van de gewone atmosferische circulatie, zooals die het gevolg is van de bestraling in verband met de aswenteling der aarde. En zoo is er meer.

Men moet zich dus wel den kosmischen invloed van dien aard denken dat hij, hoewel van de zon afkomstig en de aarde treffende

---

[1]) BIGELOW, Solar and Terrestrial Magnetism, U. S. Weath. Bur. Bulletin No. 21, 1898; Eclipse Meteorology and Allied Problems. Washington 1902. Zie aldaar p. 104.

[2]) LORD KELVIN, Nature 47, p. 107—110. (1892).

[3]) SCHUSTER, Terrestrial Magnetism 3. p. 179—183. (1898).

binnen kegels met openingshoeken van slechts 16″, toch op verschillende deelen der aarde somtijds nog zeer verschillend werkt. Bovendien vertoont die inwerking duidelijk een halfjaarlijksche periodiciteit. Uit schommelingen in de energie-levering der zon heeft tot nu toe geen theorie deze belangrijke karaktertrekken der kosmische invloeden op aannemelijke wijze weten af te leiden.

Wanneer dus onze nieuwe zonnetheorie tot het besluit voert, dat voor het verklaren van de verschijnselen die wij aan de zon zelve waarnemen het onnoodig is, periodieke verandering van de „zonnewerkzaamheid" aan te nemen, behoeven wij ons van het aanvaarden dezer conclusie niet te laten afschrikken door de overweging, dat wij dan tevens uit de bestaande opvattingen omtrent den oorsprong der meteorologische en magnetische storingen alles moeten prijsgeven, wat berust op de hypothese van veranderlijke zonnewerkzaamheid.

2. *Gevolgen van de beweging der aarde door het ongelijkmatige stralingsveld der zon.*

Wanneer de zon door gewoon vensterglas heen een verwijderd scherm beschijnt, is de verlichting daarvan verre van gelijkmatig.

Zoo moet ook de straling, uit de diepere deelen der zonnemassa komende, na de buitenste steeds ijler wordende gaslagen te hebben doordrongen, zich ongelijkmatig in de hemelruimte verspreiden. De aarde beweegt zich derhalve door een veranderlijk „stralingsveld".

Het lichtbrekend vermogen der coronagassen is wel is waar slechts gering; maar de stralensoorten die anomale dispersie ondergaan zullen toch vrij sterk gekromd kunnen worden, zoodat hunne bundels varieeren in divergentie, vooral dáár waar zij ongeveer rakelings langs discontinuiteitsoppervlakken zich voortplanten.

Wij zullen aantoonen dat dit eenvoudige beginsel de kiemen in zich sluit, waaruit zich een verklaring zal kunnen ontwikkelen van den periodiek veranderlijken invloed, dien de nagenoeg onveranderlijke zon op de aardsche verschijnselen uitoefent.

A. De halfjaarlijksche en de jaarlijksche perioden der variaties in den bestralingstoestand.

Op groote afstanden van de zonnekern naderen de discontinuiteitsoppervlakken tot platte vlakken. Die welke zich uitstrekken in de omgeving van het aequatorvlak zullen daaraan ook ten naaste bij evenwijdig zijn; dit is in overeenstemming zoowel met den indruk dien ons de structuurlijnen der uiterste corona-deelen geven, als met theoretische overwegingen.

Denkt men zich nu de discontinuiteitsvlakken (geometrisch) ver-

lengd tot aan de aardbaan, dan ziet men in dat zij de aardoppervlakte zullen snijden volgens een stelsel van evenwijdige cirkels; doch al naar gelang van de plaats der aarde in haar baan zal dit stelsel van cirkels verschillend gelegen zijn ten opzichte van de parallelcirkels op aarde.

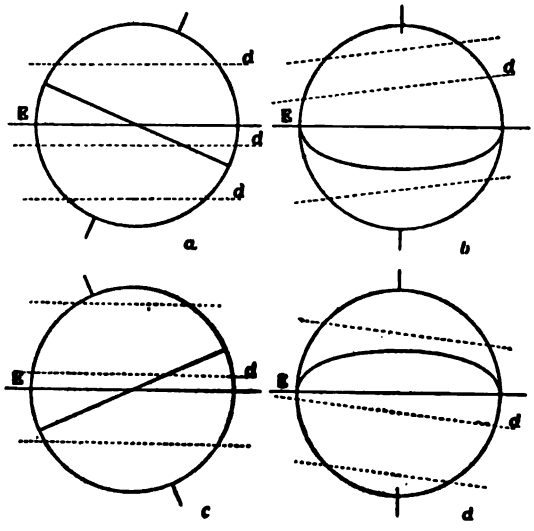


Fig. 2.

Kiezen wij ter toelichting enkele bijzondere standen uit. Op 21 Maart vertoont zich de aarde, uit de zon gezien, als in Fig. 2, *a*. In het voorjaar is de Zuidpool der zon naar de aarde toegewend; den 5den Maart gaat de aarde door dat punt van haar baan, welks afstand tot het vlak van den zonsaequator het grootst is. De zonsaequator zou dus in onze figuur kunnen worden voorgesteld door een lijn, die nog bijna evenwijdig is aan de ecliptica *E*, doch ten noorden van deze loopt op een afstand, correspondeerende met ruim 7°, gemeten uit de zon. (De straal der aarde omvat slechts 8″). En daar de verlengden der discontinuiteitsvlakken op 7° ten zuiden van den zonsaequator nog wel ongeveer evenwijdig zijn met dezen, wordt hun ligging weergegeven door de gestippelde lijnen *d* die, 16 dagen na 5 Maart, nog maar nauwelijks merkbaar hellen ten opzichte van *E*.

Fig. 2, *b* toont ons de verlichte helft der aarde op 21 Juni. Kort te voren (4 Juni) ging de aarde door de knoopenlijn van zonsaequator en ecliptica, zoodat ook op 21 Juni de discontinuiteitsvlakken *d* zich nog afteekenen als lijnen, die ongeveer 7° op de ecliptica hellen.

Fig. 2, *c* geeft den toestand op 22 September weer; de zonsaequator bevindt zich dan ten zuiden van de aarde. Fig. 2, *d* eindelijk geldt voor 21 December.

Wij zien dat omstreeks de nachteveningen eenig punt op het sterkst bestraalde gedeelte der aarde (plaatsen waar de zon laag staat, zonderen wij uit) zich bij de aswenteling voortdurend in denzelfden zin ten opzichte van de discontinuiteitsvlakken beweegt, onder vrij groote hoeken (minstens 23°) met deze. Kort na de solstitiën daarentegen, in het begin van Juli en het begin van Januari, beweegt zich een punt op den middag evenwijdig aan de discontinuiteitsvlakken; voor en na den middag is zijn beweging met betrekking tot deze vlakken tegengesteld.

Daar in het stelsel van discontinuiteitsoppervlakken de toestand het snelst verandert in de richting loodrecht op de vlakken, doorloopt een punt op aarde tijdens zijn dagbeweging een grootere verscheidenheid van toestanden in het voor- en het najaar dan in den zomer en den winter.

Bovendien bestaat nog tusschen het winter- en het zomersolstitium dit verschil, dat in den winter wegens de geringere lengte van den dagboog de bedoelde toestandsveranderingen kleiner zijn dan in den zomer.

Men mag dus in de amplitude van zekere dagelijksche toestandswisselingen op aarde een jaarlijkschen gang verwachten, gekenmerkt door:

een maximum — einde Maart,
een minimum — begin Juli.
een maximum — einde September,
een minimum — begin Januari;

terwijl het winterminimum, vooral in de gematigde luchtstreken, dieper is dan het zomerminimum.

Herinneren wij ons de optische beteekenis der discontinuiteitsvlakken. Zij vergrooten in het algemeen de divergentie der lichtbundels die er langs strijken; hunne doorsneden met de aardoppervlakte bepalen dus zonen waar de bestraling geringer is; in tusschenliggende zonen is dan natuurlijk de bestraling krachtiger. Dit geldt niet in dezelfde mate voor alle lichtsoorten van 't spectrum, maar in het bijzonder voor de golven die anomale dispersie ondergaan.

Alle verschijnselen op aarde, die door den bestralingstoestand beheerscht worden, moeten derhalve aan de hier beschreven periodieke veranderingen in grootere of kleinere mate onderhevig zijn.

Misschien werkt nog een andere oorzaak met de genoemde samen om de veranderlijkheid der bestraling in voor- en najaar grooter te doen zijn dan in zomer en winter. Het is namelijk denkbaar dat in de streken welke 6 à 7° van den zonsaequator verwijderd zijn, grootere

dichtheidsverschillen langs de discontinuiteitsvlakken worden aangetroffen dan in de aequatoriale streken.

B. De periodiciteit der bestralingswisselingen, die samenvalt met de periodiciteit van verschijnselen op de zon.

In den loop der jaren beschrijft de aarde door het stelsel van discontinuiteitsoppervlakken de vrij ingewikkelde baan waarvan het punt *P* bij zijn beweging op den bol *B* (blz. 305) een voorstelling geeft. De aarde wordt dus telkens door een ander gedeelte van het stelsel getroffen, en aan de verschijnselen op de zon kunnen wij zien, of het in een gegeven tijdruimte meer of minder dikwijls gebeurt dat het licht nagenoeg rakelings langs scherpe discontinuiteitsvlakken tot ons komt. Daarmee toch hangt de menigvuldigheid van protuberanties en zonnevlekken en het uiterlijk van vele Fraunhofersche lijnen (vooral in 't vlekkenspectrum) ten nauwste samen. Doorloopt de zoogenaamde „zonnewerkzaamheid" een maximum, dan beduidt dit, dat de aarde in den loop van dat tijdperk bijzonder dikwijls door de verlengden van scherpgeteekende discontinuiteitsoppervlakken gesneden wordt. Alle verschijnselen op aarde, die door wisselingen in de bestraling veroorzaakt worden, moeten dan gelijktijdig een maximum doorloopen.

Reeds lang was men tot het besluit gekomen dat de samenhang tusschen de frequentie van zonnevlekken en protuberanties aan den eenen, het bedrag der meteorologische en magnetische variaties aan den anderen kant, niet anders beschreven kon worden dan als „afhankelijkheid van eenzelfde gemeenschappelijke oorzaak".

Zulk een gemeenschappelijke oorzaak meenen wij thans gevonden te hebben *in de veranderlijke ligging der aarde ten opzichte van de discontinuiteitsoppervlakken der zon en in de daaruit voortspruitende veranderlijkheid der bestraling.*

Niet slechts de wisselingen in de totale bestralingssterkte, maar ook die in de samenstelling van het zonlicht, zullen hierbij van beteekenis zijn.

3. *Het poollicht.*

Het noorder- en het zuiderlicht behooren tot die meteorologische verschijnselen, welke van plaatselijke toestanden der aardoppervlakte weinig of niet afhankelijk schijnen te zijn Omtrent de hoogte waarop dit licht zijn oorsprong vindt loopen de opgaven sterk uiteen; meestal is die zeer groot, vele kilometers. Er bestaat wel geen twijfel aan, dat het verschijnsel met de zonnestraling samenhangt; daarvoor spreekt de dagelijksche periode, met een maximum om-

streeks 2 u. 40 m. p. m. en een minimum omstreeks 7 u. 40 m. a. m. (CARLHEIM-GYLLENSKIÖLD). Waarschijnlijk wordt het poollicht veroorzaakt door de uitwisseling van verschillende ladingen, in de hoogere luchtlagen overdag ontstaan onder den (ioniseerenden) invloed der zonnestraling.

Als dit het geval is, moet plaatselijke verscheidenheid der zonnestraling het ontstaan van poollicht begunstigen, zoodat in de frequentie van het verschijnsel zoowel de halfjaarlijksche en de jaarlijksche perioden, beschreven onder *A*, als de minder regelmatige wisselingen, bedoeld onder *B*, te verwachten zijn.

Hieronder is de tabel weergegeven, voorkomende op blz. 913 in het Lehrbuch der kosmischen Physik van ARRHENIUS. Zij bevat de uitkomsten eener statistiek, door EKHOLM en ARRHENIUS opgemaakt van het aantal malen dat noorder- of zuiderlicht werd waargenomen in verschillende streken.

	Zweden. 1883—1896.	Noorwegen. 1861—1895.	Ysland en Groenland. 1872—1892.	Ver. Staten v. N. Amerika. 1871—1893.	Zuiderlichten. 1856—1894.
Januari	1056	251	804	1005	56
Februari	1173	331	734	1455	126
Maart	**1312**	**835**	613	1396	**183**
April	568	90	128	**1724**	148
Mei	170	6	1	1270	54
Juni	10	0	0	1061	40
Juli	54	0	0	1223	35
Augustus	191	18	40	1210	75
September	1055	209	455	**1785**	120
October	**1114**	**853**	716	1630	**192**
November	1077	326	811	1240	112
December	940	230	**863**	912	81

Men ziet dat de laatste twee kolommen volmaakt de verwachte periodiciteit aanwijzen: maxima in Maart of April en in September of October, minima in Juni—Juli en December—Januari, terwijl in beide gevallen het winterminimum het diepste is, ondanks het feit dat in den winter de langere nachten het opmerken van poollicht begunstigen. In de andere drie kolommen, geldende voor hoogere breedten, is zooals ARRHENIUS opmerkt het zomermaximum slechts

schijnbaar zoo diep, daar de lange dagen voor het waarnemen van noorderlicht geen of bijna geen tijd overlaten.

Uit de gegevens, verzameld door FRITZ en door ARRHENIUS (Lehrb. d. kosm. Phys. p. 915), overtuigt men zich verder gemakkelijk dat ook de periode der zonnevlekken zich in de frequentie van het poollicht afspiegelt.

4. *De jaarlijksche gang in de dagelijksche variaties van het aardmagnetisme.*

Dat het aardmagnetisme onder den invloed der zonnestraling staat, wordt niet betwijfeld. In de laatste jaren hebben de magnetische storingen die men bij totale zonsverduisteringen in de omgeving van de kernschaduw opmerkte, de overtuiging dienaangaande nog versterkt.

Men denke zich de gemiddelde magnetische kracht in iedere plaats op aarde voorgesteld door een vector. Geeft men nu door een tweeden, daar bij te voegen, veranderlijken vector de dagelijksche variatie weer, dan zal op een bepaald oogenblik het geheel van al die bijgevoegde vectoren het „variatieveld" vormen. SCHUSTER en v. BEZOLD hebben dit veld berekend en geconstrueerd, en aangetoond dat door de beweging er van, van het oosten naar het westen met een snelheid van 15° in het uur, inderdaad voor de geheele aarde de dagelijksche gang van de magneetnaald op bevredigende wijze wordt weergegeven.

Dit variatieveld kan, volgens SCHUSTER, beschouwd worden als voortgebracht voor ongeveer $^3/_4$ door electrische stroomen in de atmosfeer, terwijl $^1/_4$ aan aardstroomen te danken zou zijn. De electrische stroom in de atmosfeer is op te vatten als een convectiestroom, gevormd door geladen deeltjes die in de cyclonische (en anticyclonische) luchtbewegingen der algemeene circulatie worden meegevoerd.

De theorie van SCHUSTER en v. BEZOLD vordert dus, dat de dagelijksche magnetische variaties zullen toenemen zoowel met de algemeene circulatie als ook met het bedrag der ionisatie in hoogere luchtlagen. Worden nu deze processen beide, of één ervan in overwegende mate, begunstigd door veranderlijkheid van de zonnestraling — wat niet onwaarschijnlijk is (zie o. a. ARRHENIUS, Lehrbuch, p. 886, 888, 890, 898) — dan moeten alle perioden, die volgens onze theorie in de veranderlijkheid der zonnestraling voorkomen, teruggevonden worden in de dagelijksche variaties der elementen van het aardmagnetisme.

Op zeer overzichtelijke wijze is onlangs de veranderlijkheid van het aardmagnetisme voorgesteld door CHREE [1]).

[1]) CHREE, Preliminary Note on the Relationships between Sun-Spots and Terrestrial Magnetism. Proc. Roy. Soc. 71, p. 221—224, 1903.

Onder de gemiddelde maandelijksche „range" van een magnetische grootheid verstaat hij: „het verschil tusschen de grootste en de kleinste van de vierentwintig uurwaarden in het gemiddelde dagelijksche variatiebeloop voor de beschouwde maand, zooals dat is afgeleid uit de vijf kalme dagen, welke door den Astronomer Royal in die maand zijn uitgekozen." Wordt deze „range" voorgesteld door R, terwijl S het getal beteekent, waardoor WOLFER de menigvuldigheid der zonnevlekken uitdrukt, dan kan men volgens CHREE de volgende vergelijking opstellen:

$$R = a + b\,S.$$

Zijn onderzoek strekt zich uit over het elfjarig tijdperk van 1890 tot 1900. Hij vereenigt de maanden tot *drie* jaargetijden: November—Februari (winter); Maart, April, September en October (voor- en najaar); Mei—Augustus (zomer), en vindt nu voor a en b de volgende waarden.

	Declinatie.		Inclinatie.		Horiz. int.		Vertik. int.	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Winter	3'.23	0.0323	0'.63	0.0105	10.5	0.161	7.0	0.032
Voor- en najaar	7.32	0.0478	1.26	0.0147	23.5	0.221	17.2	0.026
Zomer	8.91	0.0428	1.61	0.0137	30.6	0.190	22.7	0.035
Gemiddeld	6.49	0.0410	1.17	0.0130	21.5	0.191	15.6	0.031

a is dus maat voor de veranderlijkheid met het jaargetijde, voor zoover die niet met de zonnevlekken-periode te maken heeft;

b wijst aan, in hoeverre de invloed der vlekken-periode afhangt van het jaargetijde. S varieerde in het gekozen tijdperk tusschen 0,3 en 129,2 en was gemiddeld 41,7.

Uit het oogpunt van onze theorie bezien blijkt nu uit deze cijfers het volgende:

a vertoont voor alle elementen een minimum in den winter, een maximum in den zomer; dat komt omdat in den zomer de sterkere zonnestraling zoowel de algemeene circulatie als de electriciteitsontwikkeling grooter doet zijn. Maar bovendien toont de tabel dat in voor- en najaar de waarde van a steeds grooter is dan de gemiddelde waarde over het geheele jaar; dat wijst op gesuperponeerde *maxima ten tijde van de aequinoctiën*, en een verklaring daarvoor zien wij onmiddellijk in de wijze waarop de veranderlijkheid der bestraling samenhangt met den stand der aardas ten opzichte van de discontinuiteitsoppervlakken (de periodiciteit A. blz. 320).

In de waarden van b speelt de periodiciteit A een grooter rol

dan in de waarden van a. Dat moet ook wel zoo zijn, want de term bS heeft uit den aard der zaak minder te maken met het bedrag der algemeene atmosferische circulatie en meer met de eigenaardigheden der discontinuiteits-oppervlakken ten opzichte van de aarde.

Voor de vertikale intensiteit is b, vergeleken met a, van veel minder beteekenis dan voor de drie overige elementen. CHREE stelt de gemiddelde waarde van b, over een jaar genomen, gelijk 100 en geeft dan het volgende overzicht van de waarden, die b in de jaargetijden verkrijgt.

	Declinatie	Inclinatie	Horizont. int.
Winter	79	81	85
Voor- en najaar	117	113	116
Zomer	104	106	99

Dus tijdens de aequinoctiën is de amplitudo der dagelijksche variatie, absoluut genomen, meer dan in andere jaargetijden afhankelijk van de zonnevlekkenfrequentie. De verklaring is, dat de grootere verscheidenheid van scherp geteekende discontinuiteitsvlakken die tijdens een vlekkenmaximum de aarde snijden, meer variatie in de bestraling der aarde teweeg brengt wanneer de projectie der dagbeweging op de normaal der vlakken groot, dan wanneer die klein is. (Men vergelijke Fig. 2 op blz. 321).

Beschouwen wij intusschen den invloed der vlekkenfrequentie niet op zichzelf, doch in vergelijking tot den invloed der jaarlijksche beweging voor *gemiddelde* vlekkenfrequentie, hetgeen CHREE uitdrukt door het quotient $\frac{4{,}17b}{a}$ te berekenen, dan komt er

	Declinatie	Inclinatie	Horizont. int.
Winter	0.42	0.69	0.60
Voor- en najaar	0.27	0.49	0.39
Zomer	0.20	0.35	0.26

zoodat de invloed van de zonnevlekkenfrequentie op de amplitudo der dagelijksche variatie *betrekkelijk* het grootst is in den *winter*. Dit hangt natuurlijk samen met het feit, dat tijdens een winterdag de plaatsveranderingen van een punt op aarde ten opzichte van de zon en van hare discontinuiteitsvlakken naar verhouding gering zijn, zoodat variaties in de bestraling dan hoofdzakelijk door de ongelijkmatigheden in het stelsel der discontinuiteitsvlakken zelve veroorzaakt zullen worden.

Het onderzoek van CHREE heeft slechts betrekking op waarnemingen, verricht in het Kew Observatory. Een overzicht van den jaarlijkschen gang der dagelijksche variaties van de horizontale

intensiteit, uitgestrekt over de jaren 1841—1899 en afgeleid uit de gegevens van vele plaatsen over de aarde verspreid, vindt men in „Studies on the Statics and Kinematics of the Atmosphere in the United States" door FRANK BIGELOW (1902), op p. 56—59. De uitkomsten zijn met het bovenstaande in volmaakte overeenstemming.

5. *De storingen van het aardmagnetisme.*

De verklaring der onregelmatige storingen of magnetische stormen levert in het licht der voorafgaande beschouwingen geen nieuwe moeilijkheden op. Wij schrijven deze verschijnselen toe aan buitengewoon groote dichtheidsverschillen, die nu en dan op de verbindingslijn van aarde en zon ter weerszijden van discontinuiteitsvlakken kunnen worden aangetroffen. De beweging van het stelsel der discontinuiteitsoppervlakken ten opzichte van de aarde is zóó snel, dat de buitengewone bestralingstoestand dan bijna gelijktijdig alle plaatsen op de verlichte aardhelft treft; maar daarbij kan natuurlijk op het eene gedeelte der aarde de bestraling versterkt, op een ander gedeelte verzwakt zijn [1]). Het is dus begrijpelijk, dat magnetische stormen overal nagenoeg gelijktijdig worden waargenomen en tevens dat het effect op kort bij elkander gelegen plaatsen haast hetzelfde is, doch op verder van elkaar verwijderde stations zeer verschillend, ja tegengesteld kan zijn.

ELLIS heeft den jaarlijkschen gang in de menigvuldigheid der storingen bestudeerd en daarbij een willekeurige indeeling in groepen gemaakt. „Sterke storingen" (meer dan 1° in declinatie en 300 eenheden van de vijfde decimaal in horizontale intensiteit) hebben *twee* maxima, in April en in September; „zwakke storingen" (10′ en 50 eenheden) vertoonen één maximum, in den zomer, en een minimum in den winter. Men herkent daarin terstond het karakter der periodiciteit *A* van blz. 320, die ook in dit geval een voldoende verklaring schijnt op te leveren.

Alleen komt het mij voor dat wij juist in den gang der storingen een argument mogen zien voor de reeds op blz. 322 uitgesproken meening, dat langs de discontinuiteitsvlakken die op 6 à 7° van den zonsaequater verwijderd zijn, grootere onregelmatigheden in de dichtheidsverdeeling voorkomen dan in de aequatoriale streken. Ook de dagelijksche periode in de storingen, die in de tropen een duidelijk maximum heeft op den middag, mag als steun voor die onderstelling gelden.

Dat in de magnetische storingen de periodiciteit der zonnever-

---

[1]) De snelle verandering van het abnormale spectrum van HALE wettigt deze opvatting.

schijnselen teruggevonden wordt, behoeft ons na de opmerkingen onder *B* (blz. 323) evenmin te verwonderen. Het verband tusschen magnetische stormen en vlekken, fakkels of protuberanties is indirect. Beide klassen van verschijnselen hangen af van de aanwezigheid van scherp geteekende discontinuiteitsoppervlakken; doch voor de zonneverschijnselen is de loop der lichtstralen nabij de *zon*, voor de aardsche verschijnselen de loop der stralen nabij de *aarde* meer bepalend. Daarom kan het wel vaak voorkomen dat magnetische stormen juist samentreffen met de aanwezigheid van groote vlekken of fakkels of protuberanties, maar behoeft dit niet steeds het geval te zijn.

Volgens een onderzoek van LOCKYER komen de „groote" magnetische stormen voor in de tijden waarop de meeste protuberanties nabij de *polen* der zon worden opgemerkt, terwijl de kromme die de algemeene veranderlijkheid van het aardmagnetisme weergeeft, nagenoeg denzelfden gang volgt als de kromme van het aantal protuberanties in de aequatorale streken [1]).

Dit laat zich aldus verklaren. Protuberanties nabij de polen danken hun aanzijn aan de optische werking van gedeelten van discontinuiteitsoppervlakken, die sterk hellen ten opzichte van den zonsaequator. Zulke gedeelten moeten in het stralingsveld, ter plaatse waar zich de aarde bevindt, ook ongelijkmatigheden veroorzaken waarvan de structuur geenszins evenwijdig is aan de hoofdstructuur, d. i. aan den zonsaequator. Wanneer nu dergelijke ongelijkmatigheden voorbijtrekken, is het begrijpelijk dat zij tot grootere en sneller verloopende storingen in het aardmagnetisme aanleiding geven dan de ongelijkmatigheden, beantwoordende aan de meer normale plaatvormige structuur, die met de ecliptica slechts kleine hoeken maakt.

6. *De jaarlijksche gang in de dagelijksche variaties van de luchtdrukking.*

Terwijl het poollicht en de variaties van het aardmagnetisme hoofdzakelijk afhangen van toestanden in de hoogere lagen van den dampkring en minder door de gesteldheid der aardoppervlakte worden beheerscht, verkeeren de barometerstand, de temperatuur, de neerslag, de windrichting en alle daarvan afhankelijke meteorologische verschijnselen in hooge mate onder den invloed van de verdeeling van land en zee. Kosmische inwerking op de laatstgenoemde verschijnselen zal dus te midden van de vele plaatselijke invloeden niet duidelijk op den voorgrond treden.

In hoogere luchtlagen worden de zaken eenvoudiger. Nog onlangs

1) LOCKYER, C. R. 135, p. 361—365, (1902); Proc. Roy. Soc. 71, p. (1903).

is door BIGELOW erop gewezen [1]), dat bijv. de bekende halfdaagsche periode in de luchtdrukking, de atmosferische electriciteit, de spanning van den waterdamp, de absolute vochtigheid, verdwijnt naarmate men hooger waarneemt, en overgaat in een enkelvoudige dagperiode met een minimun omstreeks 3^u a. m. en een maximum om 3^u p. m. Maar het stelselmatig onderzoek der hoogere streken van den dampkring is eerst in de laatste jaren ter hand genomen, vooral in de Ver. Staten v. N.-Amerika en in Duitschland; de tot nu toe gepubliceerde gegevens zijn nog niet voldoende om de kosmische perioden er in te onderscheiden.

Intusschen is ook in de dagelijksche variatie van den barometerstand nabij de oppervlakte, ondanks de samengestelheid der invloeden die zich daar doen gevoelen, toch dezelfde jaarlijksche gang aan den dag gekomen als bij het noorderlicht en het aardmagnetisme.

De volgende tabel (ontleend aan het leerboek van ARRHENIUS, blz. 603) geeft de gemiddelde amplitudo der halfdaagsche barometerschommeling in m. M. voor 1) Upsala 59°52′ n. br., 2) Leipzig 51°20′ n. br., 3) München 48°9′ n. br., 4) Klagenfurt 46°37′ n. br., 5) Milaan 45°28′ n. br., 6) Rome 41°52′ n. br., 7) 22°30′ z. br., 8) 10° n. br.

	Jan.	Febr.	Mrt.	Apr.	Mei.	Juni.	Juli.	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.	Jaar.
1)	0.13	0.11	0.15	**0.16**	0.14	0.13	0.13	0.14	**0.17**	0.15	0.11	0.10	0.13
2)	0.16	0.20	0.24	**0.27**	0.22	0.20	0.21	0.23	**0.27**	0.22	0.21	0.16	0.22
3)	0.21	0.23	0.28	**0.29**	0.28	0.26	0.25	0.26	**0.28**	0.27	0.21	0.21	0.25
4)	0.23	0.29	**0.35**	0.26	0.26	0.25	**0.34**	0.27	0.27	0.24	0.21	0.24	0.27
5)	0.30	0.35	**0.38**	0.36	0.30	0.29	0.29	0.31	0.32	**0.33**	0.31	0.29	0.32
6)	0.30	0.33	**0.35**	0.32	0.29	0.26	0.26	0.30	0.35	**0.36**	0.33	0.29	0.31
7)	0.65	0.68	**0.70**	0.68	0.64	0.61	0.63	0.66	0.72	**0.72**	0.69	0.66	0.67
8)	0.79	0.80	**0.83**	0.82	0.73	0.65	0.65	0.69	0.75	0.78	**0.82**	0.79	0.76

De maxima vallen weer samen met de nachteveningen; het winterminimum is voor plaatsen van meer dan 45° breedte dieper dan het zomerminimum, alles in overeenstemming met de boven beschreven periodiciteit *A*. Het is dan ook te begrijpen dat de amplitudo der schommelingen van de luchtdrukking moet toe- en afnemen met de veranderlijkheid van den bestralingstoestand. (Dat op geringere breedten,

[1]) BIGELOW, Studies on the Meteorological Effects in the Un. States of the Solar and Terrestrial Physical Processes. Wheather Bureau No. 290, Washington 1903.

zoowel ten noorden als ten zuiden van den aequator het Juli-minimum het diepere schijnt te zijn, wordt door ARRHENIUS toegeschreven aan het feit dat de aarde zich dan verder van de zon bevindt dan in Januari).

7. *De jaarlijksche en de seculaire variaties van de luchtdrukking.*

Wanneer men de isobarenstelsels, geldende voor de afzonderlijke maanden van het jaar, met elkander vergelijkt, ziet men terstond dat de jaarlijksche gang van den barometerstand zeer uiteenloopend is voor de verschillende deelen der aardoppervlakte. In de tropen zijn in het algemeen de wisselingen gering; in de middengedeelten der groote continenten van de gematigde zone is de luchtdrukking in den zomer laag, in den winter hoog; midden op de oceanen is het omgekeerd; op meer dan 45° zuiderbreedte is de drukking doorloopend gering; op de overige deelen van den aardbodem treft men de grootste verscheidenheid aan in den jaarlijkschen gang.

Toch kan men in de meeste jaarkrommen (vooral in die van de gematigde luchtstreek) naast locale eigenaardigheden een gemeenschappelijken trek opmerken. Zij vertoonen namelijk meer of minder duidelijk twee minima ten tijde der nachteveningen en maxima in zomer en winter. Het hooge noorden schijnt een uitzondering te maken (misschien ook de naaste omgeving der zuidpool?); daar treft men maxima in voor- en najaar, minima in zomer en winter aan.

Belangrijke gegevens omtrent de luchtdrukking in N.-Amerika zijn gepubliceerd in het Report of the Chief of the Wheather Bureau, 1900—1901, Vol. II. De jaarlijksche en seculaire variaties worden er behandeld in Chap. 10. Prof. BIGELOW heeft daar de maandelijksche afwijkingen van den gemiddelden barometerstand over een groot aantal jaren (1873—1899) voor talrijke stations vereenigd in tien groepen, naar de geografische ligging der waarnemingsplaatsen, en voor elke groep den gemiddelden jaarlijkschen gang dier afwijkingen grafisch voorgesteld. De tien op deze wijze verkregen kromme lijnen vertoonen groote verschillen, in verband met het meer continentale of het meer maritieme karakter van de streek waarop zij betrekking hebben; doch in alle openbaart zich een kosmische invloed door minima tijdens de aequinoctiën, maxima tijdens de solstitiën.

Naar onze opvatting zou nu die kosmische invloed aldus kunnen worden beschreven:

De grootere veranderlijkheid van de zonnestraling in het voor- en najaar bevordert de circulatie in de atmosfeer, vermeerdert dus in

het algemeen zoowel de horizontale luchtbeweging als de verdamping, en beide omstandigheden doen de luchtdrukking afnemen.

In de poolstreken heeft de zonnestraling minder invloed; daar kan de compensatie plaats grijpen en treft men dientengevolge in voor- en najaar maxima aan.

Dezelfde gegevens zijn door BIGELOW nog op andere wijze gerangschikt. Voor elk waarnemingsstation heeft hij namelijk de opeenvolgende *jaargemiddelden* berekend en alle verminderd met het algemeen gemiddelde over het geheele tijdperk (1873—1899) zoodat 27 afwijkingen ontstonden. De stations werden wederom tot dezelfde groepen vereenigd (thans echter acht in getal, omdat men de West-Indische waarnemingen voor dit doel te onvolledig oordeelde), en in elke groep werden de (27) gemiddelde waarden der afwijkingen opgemaakt.

De grafische voorstelling van deze gemiddelde afwijkingen levert dus voor elk der acht districten een beeld van de seculaire verandering der luchtdrukking aldaar.

De acht kromme lijnen vertoonen onderling wel is waar verschillen, maar in het aantal hunner maxima en minima is zóó groote overeenstemming, dat hier een gemeenschappelijke invloed werkzaam moet zijn, waarvan de kosmische aard niet betwijfeld kan worden.

Dergelijke kromme lijnen zijn door LOCKYER [1]) en door BIGELOW [2]) opgemaakt voor andere deelen der aarde en vergeleken met den gang in de frequentie der zonneprotuberanties. Het is daarbij gebleken dat er tusschen deze verschijnselen een onmiskenbare betrekking bestaat.

Zeer eenvoudig is de betrekking intusschen niet. Met de maxima der frequentie van zonneprotuberanties vallen namelijk in sommige streken der aarde de *maxima* van luchtdrukking samen (Bombay, Batavia, Perth, Adelaïde, Sydney); in andere streken daarentegen juist de *minima* (Cordoba, Mobile, Jacksonville, Pensacola, San Diego); terwijl weer elders verschuivingen der maxima voorkomen, met behoud van het algemeen karakter der krommen.

Het materiaal van barometerwaarnemingen dat tot heden met het oog op dit vraagstuk bewerkt werd, betreft een te klein aantal plaatsen op aarde, dan dat wij reeds nu algemeene gevolgtrekkingen

---

[1]) Sir N. LOCKYER and W. J. S. LOCKYER, Nature 66, p. 248 (1902); W. J. S. LOCKYER, Nature 67, p. 224 (1903).

[2]) BIGELOW, Studies on the Stat. and Kinem. of the Atmosph. in the U. S. p. 60—62 (1902).

uit de uitkomsten met zekerheid zouden kunnen afleiden. Daarom is het slechts onder voorbehoud dat wij de volgende hypothese uitspreken, als leiddraad voor verder onderzoek:

In tijden van veel protuberanties — dus van groote verscheidenheid in de bestraling — is de atmosferische circulatie versterkt. Dit geeft aanleiding tot verlaging van den gemiddelden barometerstand op al die plaatsen, waar de verhoogde circulatie een groote vermeerdering van de vochtigheid ten gevolge heeft; terwijl overal waar dit *niet* het geval is, dan tegelijkertijd de luchtdrukking hooger dan de normale zijn zal.

8. *Kosmische invloed op andere aardsche verschijnselen.*

Indien de aarde zich bewoog door een volkomen gelijkmatig stralingsveld, zou er een zekere „normale" atmosferische circulatie zijn; in verband daarmede zou op iedere plaats een bepaalde weersgesteldheid heerschen, afhangende natuurlijk van de geografische ligging dier plaats en van het jaargetijde, maar overigens jaar op jaar wederkeerende met geringe toevallige afwisselingen.

In werkelijkheid is echter de weersgesteldheid veel minder betrouwbaar; wij schrijven dit toe aan de ongelijkmatigheid van het stralingsveld.

De eigenaardigheden der discontinuiteitsoppervlakken van de zon werken mede om de plaatsen te bepalen, waar minima van luchtdrukking zullen ontstaan; zij doen hun invloed gelden op de diepte en de beweging der depressies, op den loop der cyclonen, op windrichting, bewolking en neerslag.

Meldrum vond, dat tusschen den aequator en 25° zuiderbreedte de cyclonen sterker zijn en vaker voorkomen tijdens vlekken-maxima dan bij minima. Hetzelfde geldt, naar Poey, voor de cyclonen in de Antillen. Daardoor schijnt dan wederom veroorzaakt te worden, dat in de jaren van veel zonnevlekken in West-Europa tijdens het voorjaar meer zuidelijke winden waaien; dat te dien tijde minder dagen met vorst voorkomen, het ijs vroeger smelt, het peil der groote rivieren hooger staat, vele planten vroeger bloeien, enz. (Arrhenius, Lehrbuch der kosmischen Physik. S. 141—146).

Ook de periodieke afwisseling van jaren met veel en jaren met weinig regen in Britsch-Indië [1]), die op den oeconomischen toestand

[1]) Sir N. Lockyer and W. J. S. Lockyer, „On Solar Changes of Temperature and Variations in Rainfall in the Region surrounding the Indian Ocean". Proc. Roy. Soc. London 67, p. 409—431 (1901).

van dat land zoo grooten invloed heeft, moet wel veroorzaakt worden door de periodiek veranderlijke ligging van de aarde ten opzichte van de discontinuiteitsoppervlakken der zon. Veel regen toch schijnt aldaar voor te komen zoowel in een drietal jaren rondom het maximum als in een drietal jaren rondom het minimum van zonnevlekken; in de tusschenliggende tijdperken heerscht droogte en vaak hongersnood. Een storing in dezen vrij geregelden gang deed zich voor in het jaar 1899, toen droogte en een hevige hongersnood samenvielen met het minimum van zonnevlekken; maar gelijktijdig vertoonde zich ook ten aanzien van de verbreede lijnen van het vlekkenspectrum iets abnormaals. Dit geeft wederom steun aan de bewering dat het de discontinuiteitsoppervlakken zijn, die de afwijkingen van de gemiddelde atmosferische circulatie veroorzaken.

Al dergelijke plaatselijke meteorologische verschijnselen hangen echter van zóó vele omstandigheden af, dat het vooreerst nog niet mogelijk zijn zal er verklaringen van te geven die afdalen in de bijzonderheden.

Sommige vraagstukken der Meteorologie, mogen door onze beschouwingen eenigszins gewonnen hebben aan overzichtelijkheid — het vertrouwen op het spoedig vinden van een volledige praktische oplossing wordt er niet door versterkt.

Men denke zich om de zon een bol beschreven met een straal gelijk aan den gemiddelden voerstraal van de baan der aarde, en stelle zich op den bol de zone voor, die zich uitstrekt van 7°15′ ten noorden tot evenveel ten zuiden van den zonsaequator. De lichtverdeeling in het binnen deze zone vallende ongelijkmatige stralingsveld, dat rondwentelt met de zon, zou men moeten kennen, wilde men de kosmische storingen voorzien waaraan het aardmagnetisme, de luchtdrukking en andere meteorologische verschijnselen onderhevig zijn. De circulatie in de zon doet bovendien dit onmetelijke stralingsveld nog veranderen. Voorzeker dus een ruim veld van onderzoek, dat aan het reeds zoo uitgebreide terrein der Meteorologie nog moet worden toegevoegd!

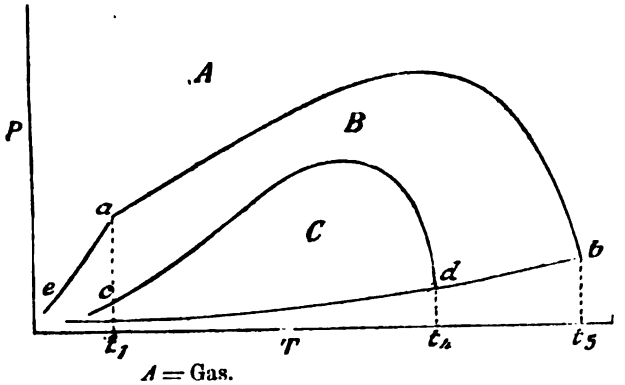
Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer Dr. A. SMITS eene mededeeling aan over: *„Het beloop der oplosbaarheidskromme in het gebied der kritische temperaturen van binaire mengsels."* [1])

De resultaten der onderzoekingen over kritische temperaturen van binaire mengsels, welke zich vastknoopen aan de theorie van VAN DER WAALS en de voltooiïng van de druk-temperatuur-concentratie-voorstelling voor het evenwicht van *vaste* phasen met vloeistof en damp, welke BAKHUIS ROOZEBOOM [2]) onlangs gaf, maakten het waarschijnlijk dat het hangende vraagstuk over het beloop der oplosbaarheidslijn eener vaste stof in het gebied der kritische temperaturen thans voor oplossing rijp was.

Uit de verbinding der beide genoemde gezichtspunten volgt namelijk onmiddellijk, dat het beloop der oplosbaarheidslijn alleen dan iets bijzonders vertoonen kan, wanneer de minst vluchtige stof (B) als vaste phase optreedt en wanneer haar smeltpunt hooger ligt dan de kritische temperatuur van de meer vluchtige stof (A), die wij kortheidshalve oplosmiddel zullen noemen.

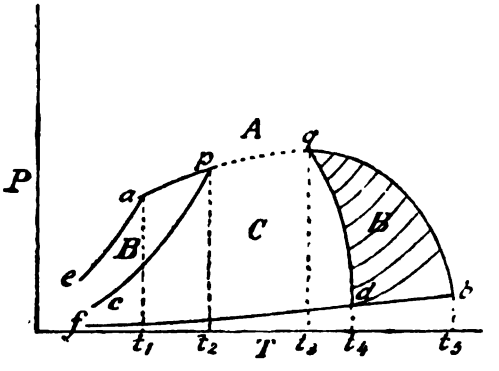
Wij beschouwen thans alleen het geval, dat de beide stoffen in vloeibaren staat in alle verhoudingen mengbaar zijn. Dan is er in de p, t, x-figuur een kontinue kritische kromme, die de kritische punten der beide komponenten verbindt. Drieërlei geval kan zich nu voordoen.

Fig. 1.



A = Gas.
B = Onverzadigde oplossingen.
C = Oververzadigde oplossingen of vast B + damp.

Fig. 2.



A = Gas.
B = Onverzadigde oplossingen.
C = Oververzadigde oplossingen of vast B + damp.

---

[1]) Mijn eerste mededeeling over dit onderwerp verscheen in Zeitschr. f. Elektr. Chem. 33, 663 (1903).

[2]) Verslag Kon. Akad. 1902, 276.

Fig. 1 en 2 zijn p, t-projecties der ruimtefiguur. a is het kritisch punt van A, b van B, terwijl d het smeltpunt van vast B voorstelt. De lijn ab is de kritische kromme en cd de p, t-lijn voor het driephasen evenwicht: vast B + oplossing + damp. Verder is ea de dampspanningslijn van vloeibaar A, fb die van vloeibaar B.

Het geval van fig. 1 zal zich nu voordoen, wanneer de oplosbaarheid van vast B in A betrekkelijk groot is. In dat geval zijn de dampspanningen der verzadigde oplossingen betrekkelijk klein en ligt dus de kromme cd geheel beneden de kritische kromme.

De lijn cd loopt ongestoord door tot aan het smeltpunt van B; de reeks der verzadigde oplossingen van B wordt niet door de kritische verschijnselen der oplossingen onderbroken; de oplosbaarheidskromme vertoont niets bijzonders. Omgekeerd loopt de kritische kromme ook ongestoord door, daar de kritische verschijnselen alleen gelden voor oplossingen die *onverzadigd* zijn aan vast B.

In het tweede geval, fig. 2, heb ik verondersteld, dat de oplosbaarheid van B in A zelfs bij de kritische temperatuur van A nog zoo gering is, dat even daarboven de lijn cd de kritische kromme snijdt. Zoodanige snijding heeft dan plaats in 2 punten p en q.

Thans hebben de kritische temperaturen en drukken tusschen a en p en tusschen q en b betrekking op *onverzadigde* oplossingen. Bij p en q echter, waar de p, t-lijn der aan vast B verzadigde oplossingen en dampen en de kritische kromme samenkomen, doet zich het geval voor, dat de verzadigde oplossing zich bij hare kritische temperatuur bevindt; hier immers is de dampspanning van de verzadigde oplossing juist gelijk aan den kritischen druk en moeten dus *verzadigingstemperatuur en kritische temperatuur samenvallen.*

Wilden we de kritische kromme van p naar q doortrekken, dan zouden we loopen door het gebied der oplossingen en dampen die *oververzadigd* zijn aan vast B. Hier zullen dus kritische verschijnselen alleen mogelijk zijn, mits de vaste phase B uitblijft. Dit deel der kritische kromme is dus *metastabiel.*

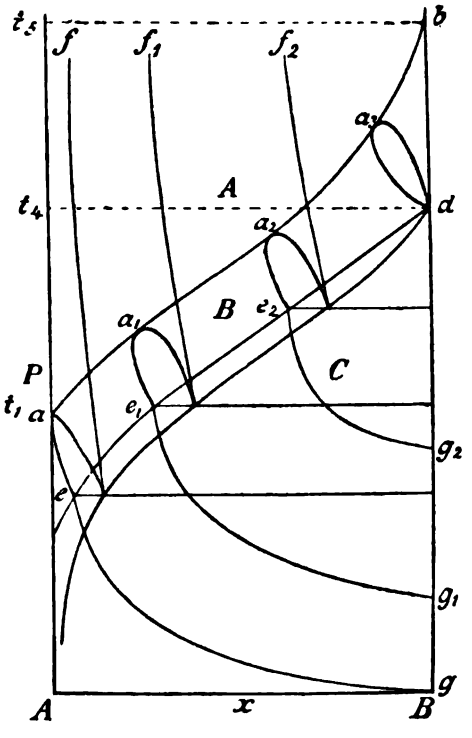
Daarentegen is eene verlenging der driephasenlijn tusschen p en q onmogelijk, gelijk aanstonds blijken zal.

Een derde geval, dat de overgang vormt tusschen fig. 1 en 2 zou hierin bestaan, dat de kromme cd de kritische kromme in één punt inwendig raakte. De punten p en q zouden in dit punt samenvallen. De kans, dat zich zoodanig geval zou voordoen, is dus uiterst gering.

Dieper inzicht dan de p, t-projecties der ruimtefiguur geven echter de p, x-projecties, vooral wanneer wij die, voor verschillende temperaturen samenvoegen, gelijk reeds door Prof. Bakhuis Roozeboom

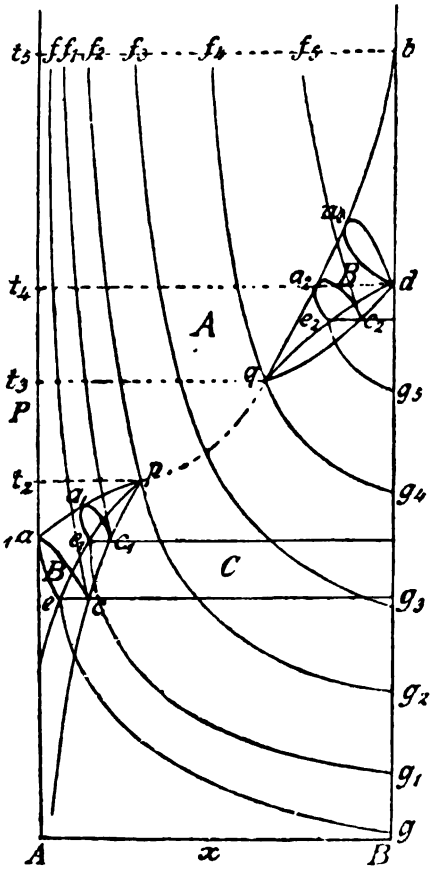
werd aangeduid [1]). Ik laat daarom hier p, x-projecties volgen zoowel voor geval 1 als voor geval 2 en om uit deze projecties ook de geheele t, x-diagrammen te kunnen opbouwen heb ik de projecties aangegeven van af de kritische temperatuur van A tot het smeltpunt van B.

Fig. 3.



A = Gas.
B = Onverzadigde oplossingen.
C = Oververzadigde oplossingen of vast B + damp.

Fig. 4.



A = Gas.
B = Onverzadigde oplossingen.
C = Oververzadigde oplossingen of vast B + damp.

De hierboven geteekende px-diagrammen 3 en 4 correspondeeren met de p, t-diagrammen 1 en 2. Bepalen we ons eerst tot fig. 3. Bij de kritische temperatuur t, der stof A zijn ae en ac de p, x-krommen voor coëxisteerende dampen en vloeistoffen (onverzadigde oplossingen). De

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **33**, 665, (1903).

punten c en e geven aan de *verzadigde* oplossing en den damp daarmede in evenwicht. Verder is voor dezelfde temperatuur $g\,e$ de p-x-kromme voor de *dampen*, en $c\,f$ de p-x-kromme voor de *oplossingen*, die met vast B coëxisteeren. De lijn $c\,f$ heeft dus betrekking op *verzadigde* oplossingen. In den grond zijn naar de theorie van VAN DER WAALS $g\,e$ en $c\,f$ twee stukken eener *continue kromme*, die tusschen c en e een gedeeltelijk niet realiseerbaar tusschenstuk hebben met een maximum en een minimum.

Voor een iets hoogere temperatuur is de figuur een weinig anders, omdat nu de damp- en vloeistofkromme continue in elkaar overgaan met een kritisch punt in a_1, terwijl tevens de damplijn $g_1 e_1$ korter is dan bij de vorige temperatuur. Bij stijging van de temperatuur neemt deze damplijn voortdurend in lengte af, totdat zij bij het smeltpunt van B in het punt d geheel is verdwenen. Boven het smeltpunt is geen verzadigde oplossing meer mogelijk en we krijgen dus daar alleen een vloeistof- en een damplijn met een kritisch punt in a_2. Trekken we een lijn door de punten a, a_1, a_2, a_3 en b; een tweede door de punten c, c_1, c_2 en d en een derde door de punten e, e_1, e_2 en d, dan geven deze lijnen aan de reeds genoemde t, x-projectie; $a\,b$ is de kritische-kromme, $c\,d$ de kromme der verzadigde oplossingen en $e\,d$ die der met B verzadigde dampen. In overeenstemming met fig. 1, ligt de kritische kromme in haar geheel boven de oplosbaarheidskromme; boven de kritische-kromme ligt het gasgebied en onder de oplosbaarheidskromme het gebied voor vast B + damp of van de *oververzadigde* oplossingen.

Na het voorafgaande is het verband tusschen de fig. 2 en 4 gemakkelijk in te zien.

Daar de oplosbaarheid van B in A bij de temperatuur t_1 gering is, zijn de damp- en vloeistoflijnen $a\,e$ en $a\,c$ klein. Boven t_1 gaan $a\,e$ en $a\,c$ weer vloeiend in elkaar over en zijn elkaar reeds meer genaderd, omdat de verzadigde oplossing c_1 en de coëxisteerende damp e_1 minder van elkaar verschillen; een gevolg hiervan is, dat ook de lijnen $g_1\,e_1$ en $c_1\,f_1$ elkaar zijn genaderd. Bij t_2, de eerste kritische temperatuur van de verzadigde oplossing, komen de oplosbaarheidskromme $c\,c_1\,p$, de damplijn $e\,e_1\,p$ en de kritische kromme $a\,a_1\,p$ in één punt tezamen. Dit brengt met zich mede, dat bij deze temperatuur de kromme $g_2\,p$ voor den met vast B coëxisteerenden damp en de kromme $p\,f_2$ voor de met vast B coëxisteerende oplossing in elkaars verlengde vallen. Hetzelfde geschiedt bij eene reeks hoogere temperaturen.

Dat een voortzetting van de lijnen $c\,p$ en $e\,p$ *onbestaanbaar* is, blijkt ten duidelijkste uit deze figuur, daar, wanneer men beide doortrekt,

de damp- en vloeistoflijn van plaats zouden wisselen, hetgeen een onmogelijkheid is [1]).

Terwijl dus van t_2 tot t_3 *verzadigde* oplossingen absoluut onmogelijk zijn, heeft bij t_3 hetzelfde verschijnsel plaats als bij t_2; ook hier komen de oplosbaarheidskromme dc_2q, de damplijn de_2q en de kritische kromme ba_3a_2q in één punt tezamen en wordt het kritische verschijnsel waargenomen aan een *verzadigde* oplossing.

Naar hoogere temperaturen kan een samentreffen der drie krommen niet meer voorkomen en tengevolge daarvan zijn alle kritische temperaturen tusschen t_3 en t_5, evenals tusschen t_1 en t_2, kritische temperaturen van *onverzadigde* oplossingen. Is tusschen p en q oplossing + damp + vast B onmogelijk, denkbaar is 't, zooals reeds vroeger werd geopperd, dat het gelukt *oververzadigde* oplossingen te verkrijgen en daaraan het kritische verschijnsel waar te nemen. In zoodanig geval zou de doorgetrokken gestippelde kritische kromme tusschen p en q te realiseeren zijn. Deze stippellijn is dus *metastabiel*.

Voor een volledige kennis van de verschijnselen is een p, x, t-voorstelling zeer wenschelijk en een r, x, t-voorstelling onontbeerlijk. Beide ruimtevoorstellingen hoop ik over eenigen tijd mede te deelen en wil er nu alleen op wijzen, dat het punt p, dat gebonden is aan een bepaalde concentratie, slechts bij één zeer bepaald volumen is te bereiken, hetgeen ook geldt voor q.

Door de r, x, t-voorstelling is tevens duidelijk te maken, dat van een bepaalde begrenzing tusschen het gebied voor vast B + damp en het gebied der onverzadigde dampen geen lijn is te trekken. In het gebied voor vast B + damp hebben we n.l. een systeem bestaande uit twee componenten in twee phasen, dus een bivariant stelsel, waarbij er oneindig veel wegen zijn, waarop men met verhooging van de temperatuur ook den druk kan veranderen. Hoe men derhalve bij verhooging van de temperatuur loopt, hangt geheel van het volumen af.

Om de besproken verschijnselen aan een voorbeeld te toetsen heb ik voor de stoffen A en B *aether* en *anthrachinon* gekozen. De kritische temperatuur van aether is 190°, dus tamelijk laag en ook de kritische druk is niet hoog n.l. ± 36 atmosferen. Het is duidelijk, dat deze twee omstandigheden de proef zeer vergemakkelijken. Anthrachinon werd gekozen, omdat deze stof zeer weinig in aether oplosbaar is, haar smeltpunt 283° boven de kritische temperatuur van aether ligt en bij haar smeltpunt nog zeer stabiel is.

De proeven werden verricht met 5 c.m. lange dikwandige buisjes

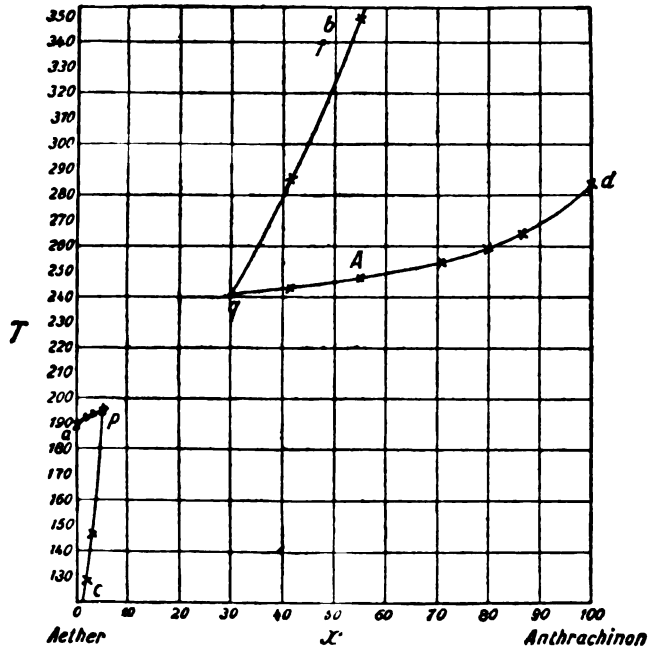
[1]) Dit punt was in de eerste mededeeling, Zeitschr. f. Elektr. 33, 663, niet voldoende toegelicht,

met gewogen hoeveelheden aether en anthrachinon gevuld. De aether was alcohol- en watervrij; het anthrachinon was uit ijsazijn omgekristalliseerd. De met aether en anthrachinon gevulde buisjes werden dichtgesmolten, terwijl zij zich in een bad van — 80° (vast CO_2 + alcohol) bevonden en daarna in een luchtbad met mikavenstertjes opgehangen. In dit luchtbad was een inrichting aangebracht, die, door een motor gedreven, de buisjes in een voortdurende schommelende beweging hield. De temperatuur van het bad kon binnen 1° konstant gehouden worden.

Ter bepaling van de oplosbaarheidskromme werd de temperatuur waargenomen, waarbij al het anthrachinon juist was opgelost. Ter bepaling van de kritische kromme werd bij zeer langzame temperatuurdaling of stijging de temperatuur genoteerd, waarbij nevelvorming optrad resp. de vloeibare phase verdween. Het gemiddelde van beide temperaturen werd in de grafische voorstelling opgeteekend. Het volumen van de vloeistof werd, wanneer dit mogelijk was zóó gekozen, dat juist bij het bereiken van de kritische temperatuur het buisje bijna geheel met vloeistof was gevuld.

Daar bij deze proefnemingen slechts verzadigings- en kritische temperaturen bepaald werden voor mengsels van bepaalde concentratie, kan hieruit natuurlijk alleen een t, x-diagram worden opgesteld, hetwelk in fig. 5 gegeven is.

Fig. 5.



Uit de vergelijking met fig. 4 blijkt evenwel duidelijk, dat het beloop van de twee stukken der kritische lijn en van de lijn voor de met vast *B* verzadigde oplossingen in Fig. 5, geheel overeenkomstig is met de *t*, *x*-projectie in fig. 4. Het punt *p* ligt bij 195°, 95% aether en 5% anthrachinon. Het punt *q* is, wat de concentratie aangaat, nog niet nauwkeurig bepaald; ik schat haar op 70% aether en 30 % anthrachinon, de temperatuur ligt bij 241°.

Ter nadere verduidelijking van de gevonden zeer merkwaardige verschijnselen wil ik nader beschouwen het geval, dat we van een mengsel aether—anthrachinon uitgaan van de samenstelling 45% aether en 55% anthrachinon (*A* Fig. 5) en dit langzaam verwarmen. Daar de hoeveelheid anthrachinon zoo groot is en het volumen tamelijk klein, hebben we beneden 195° steeds overmaat van vast anthrachinon naast een verzadigde oplossing en damp. De concentratie van de verzadigde oplossing beweegt zich bij temperatuursverhooging langs de lijn *cp*. Bij ongeveer 195° bereiken we de eerste kritische temperatuur der verzadigde oplossing; bij verdere verhitting verdwijnt de oplossing en we krijgen vast anthrachinon naast damp. Afgezien van de steeds toenemende verdamping van anthrachinon blijft alles tot ongeveer 241° onveranderd. Bij deze temperatuur treedt weer het kritische verschijnsel op; *verdwijnen* bij *p* de vloeistofphase, hier wordt zij weer *gevormd* [1]). Bij verdere verhooging van de temperatuur lost steeds meer anthrachinon op en we loopen langs *qd* tot het punt *A*, waar bij 247° juist al het anthrachinon is opgelost. Voeren we nu de temperatuur nog hooger op, dan komen we in het gebied der *onverzadigde* oplossingen; van *A* gaan we dus parallel aan de *T*-as omhoog tot de temperatuur 350°, waar de *onverzadigde* oplossing haar kritische temperatuur heeft bereikt en alles in den gastoestand overgaat.

De invloed, die de nauwkeurigheid van de resultaten zeer vermindert, is de afhankelijkheid van het volumen; de fout hierdoor ontstaan is voor de kritische kromme *ap* en voor de oplosbaarheidskromme *bq* klein, omdat deze krommen een tamelijk flauw verloop hebben. Voor de kritische kromme *bq* en wel voornamelijk voor het onderste deel is de mogelijke fout in de concentratie tamelijk groot, zoodat het punt *q* vrij onzeker is.

Zeer interessant scheen het mij toe na te gaan of het mogelijk was punten van het metastabiele deel der kritische kromme te bepalen. Werkelijk is het mij gelukt tusschen de temperaturen t_2 en

---

[1]) De punten *p* en *q* kunnen nooit nauwkeurig in één proef worden bereikt, daar voor elke concentratie een zeer bepaald volumen vereischt wordt.

t_3 een oplossing te verkrijgen die, zooals reeds vroeger besproken, oververzadigd was. Een buisje gevuld met 6% anthrachinon en 94% aether werd in het luchtbad verhit. Daar de bij de eerste kritische temperatuur verzadigde oplossing slechts 5% anthrachinon bevat, was boven de kritische temperatuur 195° nog vast anthrachinon over. Bij verdere verhitting ging steeds meer anthrachinon in damp over en ten slotte was alles gas. Liet ik de temperatuur nu tamelijk snel dalen, dan zette zich geen vast anthrachinon af, hetgeen normaal geweest was, doch er trad bij 211° een nevel op en er vormde zich een *onverzadigde oplossing*. Toen ik daarop de temperatuur verder langzaam liet dalen bleef de oplossing nog over een temperatuurtraject van 9° bestaan. Bij 202° trad plotseling een omzetting in, waarbij de oplossing in vast anthrachinon en damp overging en de metastabiele toestand werd opgeheven. Bij nog verdere afkoeling trad bij ±195°, de eerste kritische temperatuur der verzadigde oplossing, nogmaals nevelvorming op en er ontstond voor de tweede maal een vloeistof, doch nu was deze vloeistof een stabiele toestand. Dit verschijnsel toont aan, dat ook dampen mogelijk zijn, die *aan vaste stof oververzadigd* zijn en tot hun omzetting in den stabielen toestand een omweg kiezen over een anderen metastabielen toestand n.l. een oververzadigde oplossing.

Dezelfde proef herhaalde ik met een grootere anthrachinon-concentratie; nu trad bij 216° wel nevelvorming op, doch vóór dat er een zichtbare hoeveelheid vloeistof was gevormd zette zich reeds vast anthrachinon af. Deze twee temperaturen konden niet ter bepaling van het metastabiele deel der kritische kromme dienst doen, omdat toevalligerwijze de dampruimte in het buisje te groot was. De waargenomen temperaturen waren dus geen kritische temperaturen.

De verkregen resultaten stellen mij in staat, een paar in de literatuur voorkomende duistere punten eenigszins op te helderen. Uit de proeven van WALDEN en CENTNERSZWER [1]) over de oplosbaarheid van KJ in vloeibaar SO_2 tot 96° blijkt, dat de oplosbaarheid na het verdwijnen van de twee vloeistoflagen, die tusschen 77°.3 en 88° bestaanbaar zijn, afneemt en bij 96° het kleine bedrag van 0,58 mol % KJ bereikt.

Op grond hiervan laten zij in hun teekening de oplosbaarheidslijn beneden 100° op de t-as uitloopen, zooals in fig. 6 is aangegeven. Het is duidelijk, dat dit niet vereenigbaar is met de hier gegeven theorie. Het doortrekken van de oplosbaarheidslijn tot de t-as is zeker

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 456 (1903)

fout. Hoogst waarschijnlijk doet zich bij SO_2 en KJ hetzelfde verschijnsel voor als bij aether en anthrachinon; de figuur kan eenigszins anders zijn, het type zal echter hetzelfde wezen [1]). Het is dan ook niet onwaarschijnlijk, dat men bij voortzetting van de oplosbaarheidskromme tot hoogere temperaturen weer een stijging der oplosbaarheid zal waarnemen, zoodat het verloop tot de eerste kritische temperatuur van de verzadigde oplossing ongeveer wezen zal als in fig. 7 is aangegeven.

Fig. 6.

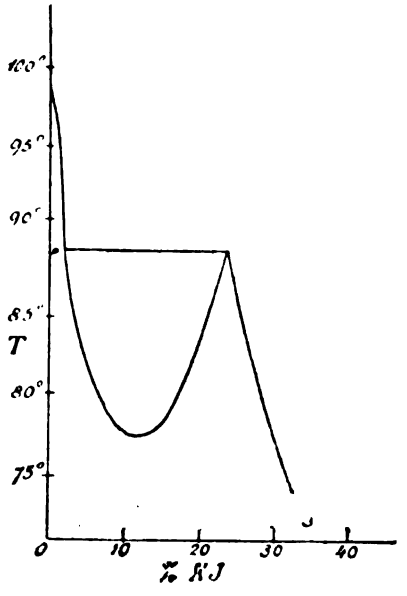
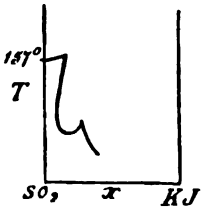


Fig. 7.



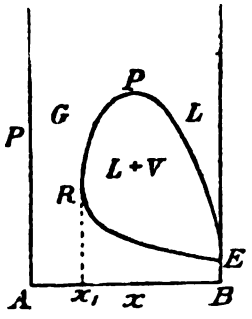
Verder zijn sinds 1880 tal van onderzoekingen verricht, die er op wijzen, dat gassen boven hun kritischen toestand *vloeistoffen* en *vaste stoffen* kunnen oplossen [2]). Zoo vond VILLARD b. v. dat, wanneer hij bij de gewone temperatuur (17°) zuurstof tot ± 200 atmosferen perste in een buis met broom, dit laatste in veel sterkere mate verdampte, dan overeenkwam met de dampspanning bij de waarnemingstemperatuur. Dit kon worden waargenomen doordat tijdens de samenpersing

[1]) Voor de stelsels $SO_2 + RbJ$ en $SO_2 + NaJ$ geldt hetzelfde. Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 552 (1902).

[2]) HANNAV en HOGARTH. Proc. Roy. Soc. **30**, 178, (1810).
VILLARD. Journ. de Phys (3) **3** (1894).
WOOD. Phyl. Mag. **41**, 423, (1896).

van de zuurstof de kleur van den damp steeds donkerder werd en doordat bij druksvermindering broom tegen den wand in den vorm van druppeltjes neersloeg.

Fig 8.



Prof. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) heeft van dit verschijnsel reeds een verklaring gegeven door middel van de *p-x* lus, die voor bovengenoemd systeem *zuurstof—broom* bij 17° geldig is, omdat deze temperatuur ver boven de kritische temperatuur van *zuurstof* (— 111°) en ook boven het smeltpunt van *broom* (— 7,3°) ligt.

Deze *p-x*-lus heeft volgens HARTMANN [2]) een gedaante als in fig. 8 aangegeven. Uit de sterke stijging en het terugloopen der damplijn *ERP* volgt, dat de partiaaldruk van den damp van *B* tusschen *R* en *P* véél grooter moet zijn dan de druk in *E*. Hoewel druksverhooging alleen ook reeds de dampspanning doet toenemen is de invloed van gecomprimeerde gassen veel grooter, tengevolge van het oplossen van het gas in de vloeistof.

Dat men door verhooging van de zuurstofspanning hier *totale* verdamping kan krijgen is duidelijk, daar voor een bepaalde concentratie aan *A* het gebied vloeistof + damp heeft plaats gemaakt voor het gasgebied.

Bij de systemen CH_4—C_2H_5Cl, CH_4—CS_2, CH_4—C_2H_5OH vond VILLARD hetzelfde verschijnsel in nog sprekender wijze.

Ook bij *vaste stoffen* kon VILLARD een verhooging van den partiaaldruk waarnemen. Door een zuurstofdruk van ± 100 atmosferen werd de partiaaldruk van Jodium merkbaar vergroot, terwijl met waterstof eerst bij 200 à 300 atmosferen een waarneembare verhooging optrad. Methaan lost bij ± 300 atmosferen zéér merkbare hoeveelheden campher en paraffine op, zóó zelfs, dat bij druksvermindering de opgeloste stoffen tegen den buiswand in zichtbare hoeveelheden uitkristalliseeren.

Aethyleen lost bij 300 atmosferen vrij veel J op, dat bij druksvermindering kristallijn neerslaat. Paraffine lost sterk op in methaan: zóó zelfs, dat men het onder een druk van 150 atmosferen *volkomen* kan laten vervluchtigen. Ook stearinezuur lost gemakkelijk in methaan op, doch niet in zóó sterke mate als paraffine.

De totale verdamping van een vaste stof door een gas boven zijn kritischen toestand *zonder dat intermediair een vloeistofphase* optreedt, heeft men tot heden niet kunnen verklaren; dit is hieraan toe te

---

[1]) Die Heterogene Gleichgewichte **2**, 99.

[2]) Journ. phys. Chem. **5** 425 (1901).

schrijven, dat men geen vermoeden had van een gedrag, zooals het systeem aether en anthrachinon vertoont. Vergelijken we de figuren 3 en 4 met elkaar, dan is 't duidelijk, dat als we in fig. 3 van vast B uitgaan en door samenpersing van A bij constante temperatuur een weg doorloopen, evenwijdig aan de x-as van rechts naar links, steeds eerst een vloeistofphase zal optreden, vóórdat we in 't gasgebied komen. Dit verschijnsel door VILLARD waargenomen, bij 't systeem campher-methaan zal ook optreden in fig. 4 tusschen de temperaturen t_1 en t_2 en tusschen t_3 en t_4, zoodat dit gedrag nog geen beslissing geeft omtrent het type waartoe het systeem behoort. Door onderzoekingen bij verschillende temperaturen zou men daartoe eerst in staat worden gesteld.

Geheel anders is het echter, wanneer de vaste stof totaal verdampt, zonder vooraf een vloeistof te geven. Is dit het geval, dan kunnen we direct het type aanwijzen, dan behoort het n.l. tot type fig. 4, *want dáár alleen is 't mogelijk uit het gebied voor vast B + damp komende over te gaan in het gasgebied, zonder intermediair optreden van een vloeistofphase, mits we maar werken tusschen de temperaturen t_2 en t_3.*

De stelsels Alkohol + KI, KBr, $CaCl_2$ en $CS_2 + I_2$ van HANNAY en HOGARTH, Aether + HgI_2 van WOOD en $CO_2 + I_2$ van VILLARD behooren waarschijnlijk voor het meerendeel tot het type fig. 4.

Dat, zooals uit de proeven van VILLARD volgen zou, ook de particele dampspanning van vaste stoffen door betrekkelijk kleine drukken (100 à 200 Atm.) van een bijgemengd gas zeer merkbaar zou vergroot worden, schijnt mij echter alleen mogelijk, indien de damplijn van het systeem vast-damp een dergelijk beloop krijgen kan als die van vloeistof-damp, hetgeen waarschijnlijk alleen dan het geval zal zijn, wanneer het toegevoegde gas A in de vaste phase B oplost. Dit punt zal nader door mij worden onderzocht.

Scheikundig laboratorium der Universiteit.

Amsterdam, September 1903.

Scheikunde.— Den Heer A. F. HOLLEMAN biedt de volgende mededeeling aan: *„Over de bereiding van cyclohexanol."*

De bereiding van ketohexamethyleen in eenigszins grootere hoeveelheid behoort tot de tijdroovendste bewerkingen, welken weg men daartoe van de tot nu toe bekende inslaat.

Nu door de hydreering van benzol volgens de methode van SABATIER en SENDERENS het hexahydrobenzol tot een gemakkelijk toegankelijk

lichaam geworden is, lag het voor de hand om te beproeven, daarvan uitgaande genoemd keton te bereiden, door er eerst monochloorhexamethyleen uit te maken, dit op de gebruikelijke wijze in den overeenkomstigen alcohol over te voeren en vervolgens dezen op de door BAEYER aangegeven weg tot keton te oxydeeren. De heer F. H. VAN DER LAAN heeft in mijn laboratorium beproefd, dit te verwezenlijken.

De methode bleek echter onuitvoerbaar te zijn, doordien het chloorcyclohexaan zich niet glad in alcohol liet overvoeren. MARKOWNIKOFF heeft dit met alcoholische kali trachten te bereiken; dezerzijds werd dit beproefd, door genoemde chloorverbinding bij verschillende temperaturen met zilveroxyde en water + alcohol dagen lang door te schudden, Doch eene noemenswaardige omzetting werd niet verkregen.

De chloreering van cyclohexan tot de monochloorverbinding in eenigszins grootere hoeveelheden (80 tot 100 gr.) was daarenboven een onaangenaam en tijdroovend werk. Het beste voldeed nog MARKOWNIKOFF's eerste methode (A. **301**, 184) door nl. de koolwaterstof op water te brengen in eene Drechselsche flesch en nu chloor bij 30 tot 40° in het water te leiden. De invloed van het daglicht is hierbij buitengewoon sterk. Direct zonlicht veroorzaakt explosie. Leidt men chloor bij weinig belichting in de koolwaterstof dan lost het er met gele kleur in op. Brengt men daarna deze oplossing in het zonlicht, dan volgt eene stormachtige ontwijking van zoutzuurgas, bij fel licht met vuurverschijnsel gepaard gaande.

Langs een anderen weg gelukte het echter den heer VAN DER LAAN, gemakkelijk ketohexamethyleen te bereiden, en wel doordien phenol volgens de methode van SABATIER en SENDERENS tot hexahydrophenol hydreerbaar bleek te zijn, waarna het verkregen cyclohexanol tot het overeenkomstige keton te oxideeren was:

$$C_6H_5OH + 3H_2 = C_6H_{11}OH \quad ; \quad C_6H_{11}OH + O = C_6H_{10}O + H_2O.$$

Ter bereiding van cyclohexanol $C_6H_{11}OH$ werd eene verbrandingsbuis geheel gevuld met nikkeloxyde, hetgeen door zuivere waterstof gereduceerd werd. Door middel van een asbestprop werd nu aan het eene einde der buis eene waschflesch verbonden waarin phenol; in een luchtbad werd hare temperatuur op 160-170° gehouden. De buis lag in een verbrandingsoven in eene ijzeren, met asbest bekleede goot. De bollen van twee thermometers werd ook in de goot gezet en de vlammen zoo geregeld, dat zij 140-160° aanwezen. Aan het andere einde der buis was — ook weder met een asbestprop — een allonge aangebracht die in een kolf uitmondde, gesloten door een dubbel doorboorden kurk. Door de tweede boring ging een afvoerbuisje voor gas, waardoor de absorptie kon gecontroleerd worden. De stroom zuivere en droge waterstof, die in het waschfleschje met

phenol geleid werd, nam damp hiervan mede, die met een overmaat waterstof aan de kontaktwerking van het nikkel werd blootgesteld.

In den ontvanger verzamelde zich eene vloeistof in twee lagen, waarvan de onderste water was. De bovenste werd aan distillatie onderworpen. Van 85—110° ging eene vloeistof over die zich in twee lagen scheidde waarvan de eene water was en de andere een bitteren, pepermuntachtigen reuk had. Van 110° af steeg de temperatuur snel op 160° en van 160—180° ging eene aanzienlijke fractie over. Wat boven 180° overging was in hoofdzaak onveranderd phenol en werd opnieuw aan hydreering onderworpen. Ter bevrijding van phenol werd de fractie 160—180° eenige malen met verdunde natronloog gewasschen, de alkalische waschwaters met aether uitgeschud om het daarin overgegane cyclohexanol terug te winnen, de aether na droging afgedistilleerd, de rest met de hoofdmassa vereenigd. Na enkele distillaties werd toen eene vloeistof verkregen, volkomen waterhelder en dik vloeibaar, kokende tusschen 160 en 161°, terwijl voor cyclohexanol als kookpunt 160°.3 wordt opgegeven. Hare analyse gaf het volgende resultaat:

0.1740 gr. gaven 0.4610 gr. CO_2 en 0.2017 gr. H_2O; gevonden:

C 72.2 H 12.8

ber. v. $C_6H_{12}O$: C 72.0 H 12.0

Door oxydatie met chroomzuurmengsel van BECKMANN (1 mol. $K_2Cr_2O_7$ + $2^1/_2$ mol H_2SO_4 in 300 gr. water), waarvan op 10 gr. hexanol 135 gr. werden aangewend en de temperatuur laag gehouden werd, laat zich het hexanol in goede opbrengst tot ketohexamethyleen oxydeeren.

De heer VAN DER LAAN heeft niet de juiste opbrengst aan cyclohexanol uit phenol bepaald, doch zooveel is zeker dat deze alleszins bevredigend kan genoemd worden. Indien men in eene schietkast vier buizen met nikkelpoeder tegelijk in werking brengt, laat zich in één tot anderhalve week gemakkelijk 1 Kgr. hexanol bereiden.

Door dit onderzoek zijn eenige uiterst moeielijk toegangelijke stoffen gemakkelijk bereidbaar geworden. Vooreerst cyclohexanol en ketohexamethyleen. Dit laatste is vrij wel quantitatief oxydeerbaar tot adipinezuur en daar zijn kalkzout door droge distillatie in goede opbrengst ketopentamethyleen geeft, zijn ook deze laatste twee lichamen geene chemische zeldzaamheden meer.

Groningen, Lab. d. Univ. September 1903.

Scheikunde. — De heer A. F. HOLLEMAN doet, ook namens den heer J. POTTER VAN LOON, eene mededeeling over de *„benzidine-omzetting"*.

In het Verslag der vergadering dezer afdeeling van 29 Nov. ll. bevindt zich eene voorloopige mededeeling omtrent de proeven, die de heer J. POTTER VAN LOON over dit onderwerp in mijn laboratorium heeft verricht. Sinds dien heeft genoemde heer zijn onderzoek tot eene zekere afsluiting gebracht. Hieronder zijn in het kort zijne uitkomsten vermeld.

In genoemde voorloopige mededeeling werd reeds vermeld op welke wijze het hem gelukt is, benzidine en hydrazobenzol in geheel zuiveren toestand te verkrijgen. Vermeld moge nog slechts hieromtrent worden, dat het hydrazobenzol volkomen sneeuwwit werd afgescheiden, doch aan de lucht bij gewone temperatuur zich na enkele dagen weder zwak geel kleurt.

Wat de quantitatieve bepaling van benzidine betreft; deze kon nog verbeterd worden. Aanvankelijk verzamelde de heer VAN LOON het gepraecipiteerde benzidinesulfaat op een gewogen filter, dat vervolgens weder gedroogd en gewogen werd. Hierbij deed zich echter de onaangename omstandigheid voor, dat het filter bij droging op 100° (in een waterdroogstoof) meermalen zwartachtig werd, vermoedelijk door eene ontleding van het sulfaat, hetgeen onzekerheid in de bepalingen kan ten gevolge hebben. De verbetering bestond nu daarin dat het uitgewasschen sulfaat van het filter gespoten en met overmaat van loog opgekookt werd. Wordt dan bij kookhitte teruggetitreerd, dan verhoudt zich het benzidinesulfaat als vrij zwavelzuur, wanneer men lakmoes als indicator aanwendt. Hierdoor wordt de bepaling sneller en nauwkeuriger. Natuurlijk moest de correctie wegens de oplosbaarheid van benzidinesulfaat hier ook worden aangebracht.

I. INVLOED VAN DE CONCENTRATIE VAN HET ZUUR (ZOUTZUUR).

a) Oplosmiddel: Water. Temp. 18°—25°.

Concentratie v/h zuur.	Hoeveelheid zuur in mgr. mol.	Mgr. mol. hydrazobenzol.	% benzidine.	Gew. d. diphenyline gevormd op 100 gew. d. benzidine.
25% = 7.8 n.	77.8	1 —	84.5	18.3
25% = 7.8 n.	77.8	2.011	80 0	25
3.90 n.	77.8	2.—	90.0	11.1
1/1 n.	50	2.—	90.5—89.5	10.5—12.4

De proeven van den heer VAN LOON ter bepaling der verhouding, waarin benzidine en diphenyline bij de omzetting van hydrazobenzol door zuren ontstaan, hebben den invloed van verschillende omstandigheden op die verhouding nader leeren kennen, en kunnen het best tabellarisch en graphisch worden weergegeven.

b) Oplosmiddel · Alcohol van 50%[1]. Temp. 25°.

Concentratie v/h zuur.	Hoeveelheid zuur in mgr. mol.	Mgr. mol. hydrazobenzol.	% benzidine.	Gew. d. diphenyline gevormd op 100 gew. d. benzidine.
3.1 n.	77.8	2.—	80.0	25
1/1 n.	50.—	2.—	84.8	17.9
0.6 n.	30.—	1.440	83.6	19.6
0.1 n.	5.—	2.—	83.0	20.5

Zoowel bij gebruik van water als bij gebruik van 50%-igen alcohol als oplosmiddel stijgt de hoeveelheid benzidine met toenemende zoutzuursterkte eerst een weinig, om later weer af te nemen.

II. INVLOED VAN HET OPLOSMIDDEL. Temp. 18°—25°. ZOUTZUUR.

Aard v/h oplosmiddel	Concentr. v/h zuur.	Hoeveelh. zuur in mgr. mol	Mgr. mol hydrazo.	% benzidine.	Gew. d. diphenyline op 100 gew. d. benzidine.
Alcohol van 97%	0.12 n.	12	1.533	80.5	24.2
» » 50%	0.1 n.	10 en 5	1.6304 en 2	84.1 en 83.1	18.9—20.3
» » 50%	1/1 n.	50	2	84.8	17 9
» » 15%	0.1 n.	5	2	87.5	14.3
Water	1/1 n.	50	1.6304 en 2	90.5 en 89.0	10.5—12.4
Methyl alcohol	0.1 n.	5	2	74 %	35.1

Aethylalcohol en methylalcohol verschuiven de omzettingsverhouding ten nadeele van benzidine en wel des te meer, naarmate er minder water aanwezig is. De reden hiervan kan daarin gelegen zijn, dat de reactie in een ander medium ook een eenigszins ander verloop heeft (dat bv. de snelheid der diphenyline-vorming grooter wordt), maar ook is het mogelijk dat de afwijking eenvoudig aan de meer

[1]) Zoowel hier als elders zijn gewicht-procenten bedoeld.

oplossende werking, die verdunde alcohol op hydrazobenzol of een tusschenproduct der reactie heeft, moet worden toegeschreven. Zij is *niet* daarin gelegen, dat verdunde alcohol meer benzidinesulfaat in oplossing houdt, zooals door eene opzettelijk daaromtrent genomen proef bewezen werd.

III. INVLOED VAN DE SOORT ZUUR.

a) Temp. 100°. Water.

Zuur.	Concentratie.	Hoeveelh. zuur in mgr. mol.	Mgr. mol. hydrazo.	% benzidine.
HCl	0.03 n.	4	1.6304	66.4—70.6
HNO_3	0.05 n.	6.4	1.6304	67.3—71.7
H_2SO_4	0.03 n.	4.4	1.6304	63.1
HBr	0.03 n.	4	1.6304	65.8

Daar bij 100° een geringe hoeveelheid azobenzol of aniline kan ontstaan (de vorming van het laatste is bij de zwakke zoutzuurconcentratie niet onderzocht) zouden de getallen voor diphenylinevorming hier geen waarde hebben en zijn zij dus weggelaten. Die voor benzidine zijn waarschijnlijk een weinig te laag, omdat de vorming van azobenzol niet geheel te vermijden was.

b) Temp. 25°. Alcohol van 50 %. Kolommen als onder I en II.

HCl.	1/1 n.	50	2	84.8	17.9
HNO_3.	1/1 n.	50	2	82.2	21.7
H_2SO_4.	1/1 n.	50	2	89.8	11.4
$CHCl_2.COOH$.	1/1 n.	50	2	83.5	19.8

Behalve voor zwavelzuur, dat een hooger waarde levert, verschilt de omzettingsverhouding voor de andere zuren niet veel.

IV. INVLOED VAN DE TEMPERATUUR.

a) Alcohol van 50%. Zoutzuur.

Temp.	Conc. zuur.	Hoeveelheid zuur in mgr. mol.	Mgr. mol. hydrazo.	% benzidine.	Gew. d. diphenyline gevormd op 100 gew. d. benzidine.
0°	0.1 n.	5	1	87.8	13.9
25°	1/1 n.	50	2	84.8	17.9
50°	1/1 n.	50	2	79.0	26.6
75°	1/1 n.	50	2	67.4	48.4

b) **Water. Zoutzuur.**

18°	1/1 n.	50	1.6304	90.5	10.5
25°	1/1 n.	50	2	89.0	12.4
50°	1/1 n.	50	2	86 6	15.5
75°	1/1 n.	50	2	80.8	23.8
100°	1/1 n.	50	2	74.9	33 51
100°	0.03 n.	4	1.6304	66.4—70.6	50.6—41.6

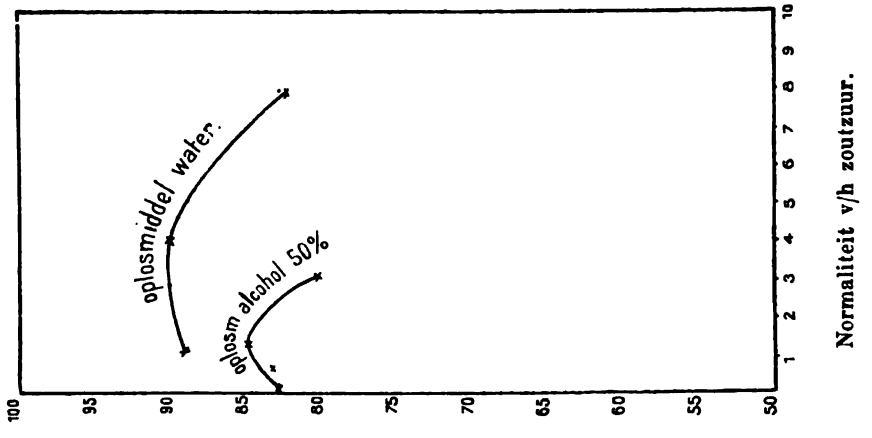
De in de tabellen weergegeven cijfers zijn in de meeste gevallen de gemiddelden van eenige bepalingen, die onder elkander niet veel afweken.

De invloed van de temperatuur, door deze tabel aangegeven, is weer dezelfde bij de beide oplosmiddelen en vertoont zich door eene daling van de omzettingsverhouding met stijgende temperatuur.

Bij deze tabellen moet omtrent de laatste kolom de volgende opmerking gemaakt worden: wat niet als benzidinesulfaat praecipiteerde, is beschouwd als in diphenyline te zijn overgegaan. Dit is echter slechts een enkele maal werkelijk afgezonderd, zoodat de mogelijkheid niet is uitgesloten, dat er behalve diphenyline ook andere basen zijn gevormd, wier sulfaten in water oplosbaar zijn. Daar van andere zijde daaromtrent onderzoekingen in gang zijn, heeft de heer v. Loon de zijne in die richting niet uitgestrekt.

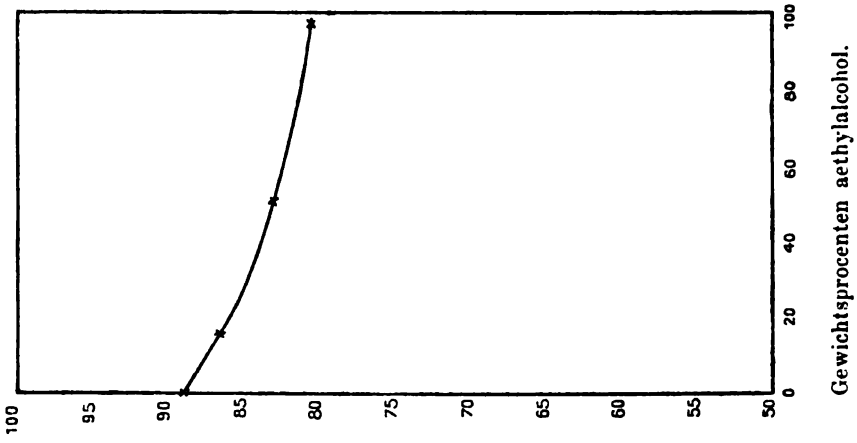
Fig. I. Invloed van de zuursterkte op de omzettingsverhouding.

Temp. 25°.

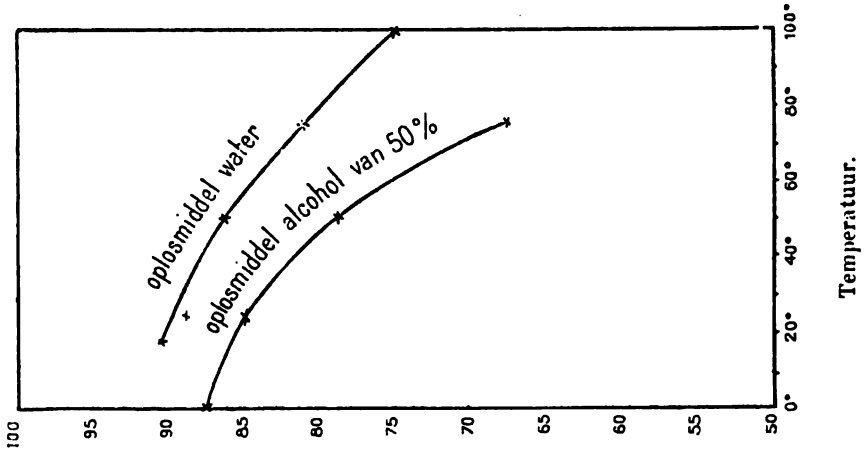


Gevormd benzidine in procenten.

Figuur II. Invloed van het alcoholgehalte op de omzettingsverhouding.
0.1 n. zoutzuur, $t = 25°$.



Figuur III. Invloed van de temperatuur op de omzettingsverhouding.
1.— n. zoutzuur.



De heer VAN LOON heeft zich verder beziggehouden met de bepaling der omzettingssnelheid. Hiertoe verdeelde hij door krachtig roeren een overmaat van fijn gepoederd hydrazobenzol in verdunden alcohol, waaraan zuur van eene bepaalde concentratie was toegevoegd en ontnam op bepaalde tijden aan dit mengsel zekere hoeveelheden vloeistof, waarin de hoeveelheid benzidine quantitatief werd bepaald.

Noemt men C_b de concentratie van het gevormde benzidine, C_{HCl} die van het zoutzuur op ieder oogenblik, dan bleek de vergelijking

$$\frac{d\,C_b}{dt} = K\,C^2_{HCl}$$

de omzetting te kunnen weergeven; in deze is t de tijd (in minuten) en K de reactieconstante. De concentratie van het hydrazobenzol komt hierin niet met een afzonderlijken term voor, daar deze bij de aangenomen wijze van werken als constant kan aangenomen worden.

De omzetting wordt bewerkt door de waterstofionen van het zuur; want bij eene vergelijkende proef met zoutzuur en dichloorazijnzuur bleek de reactieconstante evenredig te zijn met den ionisatiegraad der aangewende zuren. Hierdoor werd de heer v. LOON geleid tot de onderstelling, dat bij de omzetting zich eerst twee H-ionen aan hydrazobenzol addeeren tot

$$C_6H_5\underset{H+}{N}H.\underset{H+}{N}HC_6H_5$$

en nu de afstootende werking der beide positieve ladingen maakt, dat het molecule tusschen de twee stikstofatomen breekt, waarna zich de twee stukken in dier voege vereenigen, dat de positieve ladingen verder van elkander verwijderd blijven. Deze onderstelling maakt het voorkomen van C^2_{HCl} in de snelheidsvergelijking ook begrijpelijk, daar volgens haar dan 1 mol hydrazobenzol met 2 H-ionen (2 HCl) reageert.

Eene uitvoerigere mededeeling over dit onderzoek zal in het „Recueil" verschijnen.

Chem. Lab. d. Univ. Groningen, Juli 1903.

Scheikunde. — De heer A. F. HOLLEMAN biedt, ook namens den heer J. W. BEEKMAN eene mededeeling aan: *„Over het fluoorbenzol en eenige zijner derivaten."*

Het fluoorbenzol is tot nu toe geenszins een gemakkelijk toegankelijk lichaam geweest. De beste bereidingsmethode, die er voor bekend was, is door WALLACH en HEUSLER aangegeven (A. **245**, 255) die daarin bestaat, dat eerst benzoldiazopiperidied gemaakt en dit met fluoorwaterstof ontleed wordt. Deze scheikundigen zijn zelfs van meening, dat men aldus gemakkelijk fluoorbenzol bij kilo's kan bereiden. Onze ervaringen zijn, wat betreft den gang der reactie geheel in overeenstemming met die van WALLACH en HEUSLER, maar verschillen in de appreciatie van de gemakkelijkheid der methode. Afgezien nog daarvan, dat wij in talrijke bewerkingen nooit de opbrengst hebben kunnen bereiken (50% van het gebruikte anilien), die zij aangeven (wij kregen gemiddeld 30%), bleek vooral het terugwinnen van het piperidien zeer tijdroovend te zijn. Niettegenstaande zijn prijs aanzienlijk lager is dan vroeger, nu het door electroreductie van pyridien wordt verkregen, is deze toch zoo, dat dit terugwinnen niet te omgaan was. De base moet n.l. weder geheel zuiver

worden gemaakt, daar de opbrengst aan diazopiperidied zeer gering wordt, als men haar nog eenigszins verontreinigd weder aanwendt. Dan is bij deze methode ook zeer tijdroovend, dat het diazopiperidied in geene grootere hoeveelheid dan 10 gr. in eens met fluoorwaterstofzuur kan worden verwerkt, omdat de reactie anders te hevig wordt. Nadat wij aldus ongeveer 150 gr. fluoorbenzol bereid hadden werd, op grond van het bovenstaande, besloten deze methode op te geven en te trachten uit aniline door directe diazoteering fluoorbenzol te verkrijgen.

Valentiner en Schwarz hebben zich hiertoe eene methode laten patenteeren (Centralblatt 1898 I, 1224), daarin bestaande, dat zij eerst eene oplossing van benzoldiazoniumchloried maken en deze vervolgens met fluoorwaterstof verwarmen. Het vermoeden ligt voor de hand, dat hierbij een fluoorbenzol zal gewonnen worden, dat met chloorbenzol is verontreinigd; dit bleek ons, bij het volgen van het door hen opgegeven recept, zelfs in die mate het geval, dat uit 100 gr. aniline, na herhaalde fractioneering van het reactieproduct, slechts 2 gr. vrij zuiver fluoorbenzol verkregen werden. In ieder geval bleek hieruit dit, dat bij het diazoteeren van aniline voor de bereiding van C_6H_5Fl, zoutzuur moest vermeden worden.

Ik wensch hier niet in bijzonderheden te treden over de verschillende wijzen waarop wij beproefden, fluoorbenzol direct uit aniline te bereiden; de heer Beekman zal in zijn binnen kort verschijnend proefschrift daarover het een en ander mededeelen. Genoeg zij het, hier te vermelden, dat de opbrengst aan het gewenschte produkt steeg, naarmate grootere hoeveelheden fluoorwaterstofzuur werden aangewend. Ziehier de methode, waarbij wij ten slotte bleven staan: 93 gr. anilien worden op de gebruikelijke wijze in zwavelzuur gediazoteerd, waarbij men zorgt, dat het vloeistofvolume niet meer dan 1.25 L. wordt. De ijskoude diazo-oplossing wordt langzaam, onder krachtig roeren in een koperen ketel gebracht, waarin zich 500 cM³. fluoorwaterstofzuur van 55% bevinden, die nabij de kookhitte zijn gebracht en daarop gehouden worden. Het fluoorbenzol distilleert direct over en wordt in een looden slangenkoeler, door ijs en zout omgeven, gecondenseerd. Het distillaat bestaat uit eene waterheldere vloeistof, die door wasschen met een weinig loog van sporen phenol wordt bevrijd. Na droging op chloorcalcium ging zij terstond volkomen contant bij 85° over. Uit 93 gr. anilien verkrijgt men zoo 37 gr. fluoorbenzol in volkomen zuiveren toestand, d. i. 40% der theorie. Dat de opbrengst niet grooter is, wordt door phenolvorming veroorzaakt. Vermoedelijk zal zich deze tot een minimum laten beperken, indien men in plaats van fluoorwaterstofzuur zwavelzuur en

fluoorcalcium op zoodanige wijze aanwendt, dat de concentratie van het HFl steeds op dezelfde hoogte blijft. Daar hierbij ook krachtig zal moeten geroerd worden, en onze machinale hulpmiddelen onvoldoende waren om dit in den ontstaanden gipsbrij door te voeren, hebben wij bovengenoemd, voor de hand liggend besluit niet experimenteel kunnen bevestigen.

Op geheel analoge wijze laten zich para- en metafluoornitrobenzol uit de overeenkomstige nitranilienen, alsmede de drie fluoortoluolen uit de toluidienen bereiden. Anthranilzuur echter gaf aldus slechts kleine hoeveelheden o-fluoorbenzoëzuur; het was bijna geheel in salicylzuur overgegaan. Zeer opvallend was, dat orthonitranilien volgens deze methode geen spoor orthonitrofluoorbenzol, maar enkel harsmassa's leverde. WALLACH heeft met zijne methode dit lichaam ook niet kunnen verkrijgen, daar hem de zuivering van het daarvoor noodige piperidied niet gelukte. Op twee andere wijzen hebben wij nog beproefd dit lichaam in handen te krijgen. Vooreerst, door het uit het nitratieproduct van fluoorbenzol te isoleeren. Daar het hierin echter slechts weinig voorkomt (zie onder), gelukte dit noch door uitvriezen, noch door gefractioneerde distillatie. Ten tweede uit parafluoornitrobenzol; het door reductie daaruit ontstaande p-fluooranilien geeft nl. bij nitratie in zwavelzure oplossing

$$C_6 H_3 Fl NH_2 NO_2 (1 : 4 : 2),$$

zoodat door verwijdering der amidogroep o-fluoornitrobenzol moet ontstaan. Ook hierbij werden echter slechts harsmassa's verkregen.

De bepaling van koolstof, waterstof en stikstof kon in de fluoorverbindingen op de gewone wijze geschieden. Voor die van het element fluoor maakten wij gebruik van eene platinabuis van 35 cM. lengte en 1.8 cM. diameter, waarin de stof werd gebracht, gemengd met CaO. Door verhitting ontleedde zij zich, waarbij het fluoor aan calcium gebonden werd; brengt men nu den inhoud der buis in verdund azijnzuur, dan blijft $Ca Fl_2$ onopgelost terug, hetgeen dus op een filter verzameld en gewogen kan worden. Opmerking verdient, dat de gebruikte kalk geheel oplosbaar in verdund azijnzuur moet zijn, hetgeen nooit het geval bleek te zijn. Daarom werd de kalk eerst in genoemd zuur, voor zooverre mogelijk, opgelost, met koolzure ammonia gepraecipiteerd en het zoo verkregen carbonaat gegloeid.

De physische constanten van eenige der door ons bereide verbindingen werden nauwkeurig bepaald en de volgende waarden gevonden:

	smp.	kookp.	spec. gew. bij 84°.48
m-nitrofluoorbenzol	1°.7	205°	1.2532
p- " " "	26°.5	205°	1,2583
p-fluooranilien	—	187°	—
fluoornitranilien (1 : 2 : 4)	98°	—	—
fluoorbenzol	—41°.2	85°	1.0236 (bij 20°/4)

Het is een algemeen bekend feit, dat het halogeen in de halogeenbenzolen uiterst moeielijk is in reactie te brengen, doch dat bij verdere substitutie in de benzolkern zijne vervangbaarheid zeer vergemakkelijkt kan worden. Hoe het met fluoorbenzol en zijne derivaten hiermede gesteld is, werd tot heden onvoldoende onderzocht. Wel vermelden WALLACH en HEUSLER (A. **243**, 242) dat natrium, inwerkende op fluoorbenzol in aetherische oplossing bij zachte verwarming, er al het fluoor aan onttrekt onder vorming van diphenyl. Wij herhaalden deze proef, maar constateerden weinig diphenylvorming, daar er aanzienlijke hoeveelheden hars ontstonden. Ook was het natrium betrekkelijk weinig aangegrepen. Eene andere methode om de aantastbaarheid van halogeenbenzolen na te gaan, is die van LÖWENHERZ, daarin bestaande dat het halogeenbenzol in een groote overmaat van alcohol wordt opgelost en daaraan natrium wordt toegevoegd. Noemt men het aantal gr.atomen natrium, dat per Kgr. oplosmiddel op een gegeven oogenblik aanwezig is (Na) a de oorspronkelijke hoeveelheid halogeenverbinding en x het dan omgezette gedeelte daarvan, dan bestaat volgens hem de betrekking:

$$\frac{dx}{d(Na)} = K(a - x)$$

waarin K eene constante is, die hij den naam van „nuttig effect" (Nutzeffect) geeft.

Wij herhaalden een der proevenreeksen van LÖWENHERZ met chloorbenzol en vonden voor het nuttig effect 0.261, terwijl hij 0.254 en 0.268 vond.

Bij toepassing op fluoorbenzol bleek nu, dat door natrium, inwerkende op zijne alcoholische oplossing, geen spoor fluoor werd afgesplitst, zoodat het nuttig effect $= 0$ is. Dit resultaat is opvallend, omdat volgens de onderzoekingen van genoemden geleerde, voor de overige halogeenbenzolen dit nuttig effect nagenoeg even groot is. Het wijst er op, dat het fluoor in de kern vaster dan de andere halogenen is gebonden; eenige gegevens van WALLACH en HEUSLER zijn hiermede in overeenstemming, o.a. dit, dat bij inwerking van natrium op p-fluoorbroombenzol in aetherische oplossing, na 8 dagen zich wel rijkelijk Na Br had afgescheiden, maar geen spoor Na Fl was aan te toonen.

In tegenstelling hiermede staat de groote gemakkelijkheid, waarmede fluoor in de nitrofluoorbenzolen met natriummethylaat reageert; m- en p-nitrofluoorbenzol laten zich door korte verwarming daarmede in methylalcoholische oplossing quantitief in de overeenkomstige nitro-anisolen overvoeren. Op het dinitrofluoorbenzol

(Fl. $NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$)

werd het verloop der inwerking van Na-methylaat volgens de door LULOFS voor de overeenkomstige Cl-verbinding gevolgde methode quantitatief nagegaan, waarbij bleek, dat de reactie reeds in enkele minuten geheel volledig was. Door de groote snelheid, waarmede zij verliep waren nauwkeurige quantitatieve metingen zeer moeielijk, doch werd gevonden, dat in ronde getallen de reactie constante hier 600 maal grooter is, dan bij de chloorverbinding.

Bij de nitratie van chloor- broom- en joodbenzol ontstaan in hoofdzaak de paranitroprodukten, daarnevens ook de orthonitrolichamen. Voor eenige jaren heb ik deze nitratie uit een quantitatief oogpunt bestudeerd en bepaald, in welke verhouding zich het para- en ortholichaam vormt, en hoe die van de nitratie-temperatuur afhankelijk is. Het scheen mij belangwekkend toe, de nitratie van fluoorbenzol op dezelfde wijze te onderzoeken, daar fluoor in zoo menig opzicht van de andere halogenen afwijkt.

Doordien o-fluoornitrobenzol niet kon bereid worden, was eene nauwkeurige bepaling, als bij de andere halogeenbenzolen, niet mogelijk, maar liet zich toch bij benadering de hoeveelheid orthoverbinding, in het nitratiemengsel aanwezig, bepalen. Indien men 10 gr. fluoorbenzol in een op 0° afgekoeld mengsel van 25 c.M³ salpeterzuur spec. gew. 1.48 en 5 cM³. zuur spec. gew. 1.51 brengt, ontstaan geene hoogere nitroproducten, daar bij eene stikstofbepaling in het nitratieprodukt 9.95 % werd gevonden, terwijl voor mononitrofluoorbenzol 9.93 % berekend is. Het stolpunt van het nitratieprodukt lag bij 17°.3, terwijl zuiver p. nitrofluoorbenzol bij 26°.5 stolt. Neemt men nu aan, dat de stolpuntsverlaging, door de orthoverbinding veroorzaakt, even groot is, als die, welke door de metaverbinding wordt teweeggebracht, dan zoude dit op 13.8 % orthoderivaat uitkomen, daar de stolpuntsverlaging per procent meta 0°,66 bedraagt. Dat er werkelijk orthoderivaat aanwezig was in het nitratiemengsel, werd bewezen door het met kaliloog te koken totdat het grootendeels in oplossing was gegaan. Zuurt men nu de waterige oplossing aan en blaast er waterdamp in, dan distilleert o-nitrophenol over.

Wordt echter bij de nitratie salpeterzuur van 1.51 spec. gew.

gebruikt, dan heeft het verkregen product een stolpunt van 14°.5 en is zijn stikstofgehalte 10.71 %; zijn spec. gew. bedraagt 1.2791. De beide laatste gegevens wijzen op de aanwezigheid van dinitroproduct. Daar nu m- en p-fluoornitrobenzol bij 0° in salpeterzuur van 1.51 spec. gew. gedurende een half uur onveranderd blijven, moet de orthoverbinding verder genitreerd zijn en daarbij dinitrofluoorbenzol (1 : 2 : 4 = Fl : NO_2 : NO_2) geleverd hebben. Uit het spec. gew. volgt dat er 10.2 % van aanwezig is, als men aanneemt, dat verder enkel p-nitrofluoorbenzol aanwezig is. Dit is echter niet geheel het geval, daar bij koking met kali het nitratiemengsel nog o-nitrophenol gaf, niettegenstaande het eerst verkregen nitratieproduct opnieuw in salpeterzuur was gebracht. De stolpuntsverlaging van p-nitro-fluoorbenzol bedraagt voor ieder procent dinitrolichaam 0°.6, voor 10.2 % dus 6°.1. Daar 10.2 % dinitro- overeenkomen met 7.8 % mononitroverbinding, zouden er van de boven gevonden 13.8 % nog 6 % aan de verdere nitratie zijn ontsnapt. Deze zouden echter een stolpuntsverlaging van 4°.0 veroorzaken; dat is, samen met die van het dinitrolichaam 10°.1, terwijl gevonden is 12°.0. Of dit verschil van 2° veroorzaakt wordt door de benaderende onderstellingen die hier zijn gemaakt, of door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden andere stoffen in het nitratiemengsel, of door beide oorzaken, is voorloopig onbeslist gebleven.

Nemen wij aan, dat bij de nitratie bij 0° ca 14% ortho- en 86% paranitrofluoorbenzol ontstaan, dan zal dit niet ver van de waarheid zijn. De hoeveelheid orthoverbinding, die hier naast para ontstaat is dan veel geringer dan bij de nitratie der andere halogeenbenzolen, bij welke zij zich tusschen 30.1 tot 37.6% bewoog.

Eene uitvoerigere mededeeling omtrent dit onderzoek zal in het „Recueil" verschijnen.

Groningen, Sept. 1903. Chem. Lab. d. Rijksuniversiteit.

Scheikunde. — De heer Bakhuis Roozeboom biedt eene mededeeling aan over: *„de stol- en omzettingsverschijnselen in de stelsels NH_4NO_3, $AgNO_3$ en KNO_3, $AgNO_3$."*

Onder de nitraten van eenwaardige metalen zijn die van Li, Na, Ag, NH_4, K, Tl in hunne onderlinge verhoudingen meer bijzonder onderzocht. Daaruit is reeds gebleken dat de nitraten van de 3 eerste onderling in vrij sterke mate mengkristallen leveren, evenzeer die der 3 laatste metalen onderling. Li NO_3 zoowel als $NaNO_3$ schijnen met de nitraten der laatste groep of geene mengkristallen

of tot een gering bedrag te geven en in elk geval geene chemische verbinding aan te gaan.

Van de verhouding van $AgNO_3$ tot de nitraten der 2e groep was tot nog toe alleen (door VAN EYK) het stelsel $AgNO_3$—$TlNO_3$ onderzocht, waarbij eene verbinding in de verhouding 1 : 1 gevonden werd. Ter voltooiing onzer kennis op dit terrein zijn nu ook de stelsels $NH_4NO_3 + AgNO_3$ en $KNO_3 + AgNO_3$ onderzocht, resp. door de heeren ZAWIDZKI en Ussow en gaven resultaten die in de Figuren 1 en 2 zijn samengevat.

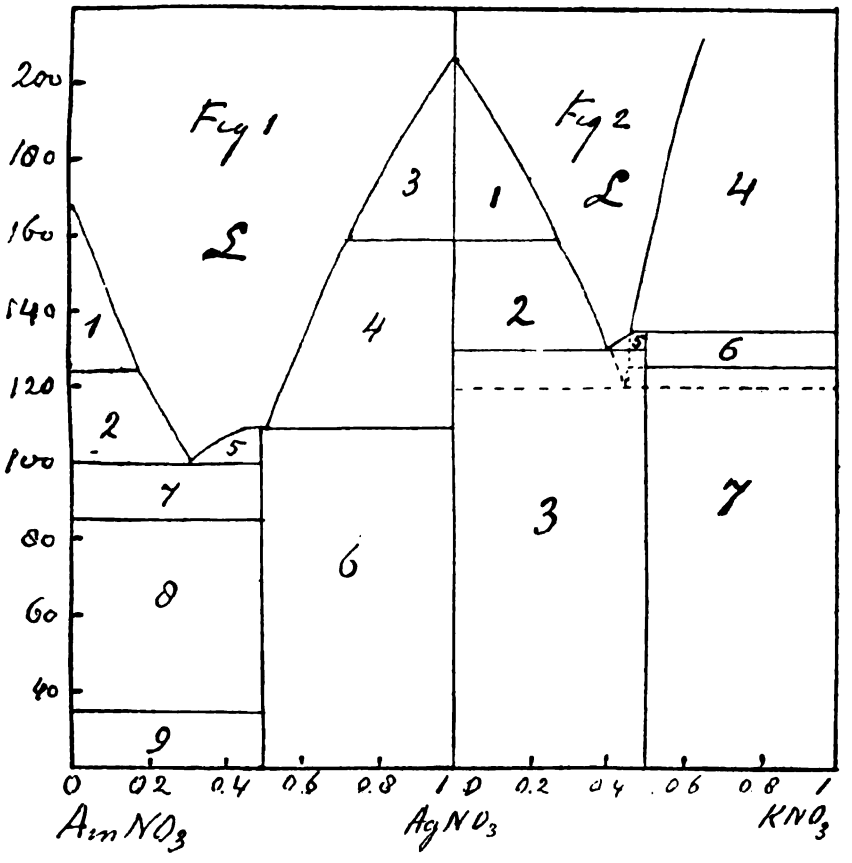


Fig. 1 en 2.

Het eerste stelsel is interessant uit hoofde van het feit dat bij NH_4NO_3 vier en bij $AgNO_3$ twee vaste toestanden op elkaar volgen, die wij, van boven af rekenend, aanduiden zullen door Am 1—4 en Ag 1—2.

Het blijkt nu dat het overgangspunt van $AgNO_3$ en het 1e overgangspunt van NH_4NO_3 voor de mengsels van beide zouten in het gebied valt, waar deze nog gedeeltelijk vloeibaar zijn; daarentegen

de 2 lagere overgangspunten van NH_4NO_3 in het gebied waar reeds alles vast geworden is.

Daardoor geschiedt de afzetting van $AgNO_3$ uit gesmolten Ag-rijke mengsels volgens twee lijnen die elkaar bij 160° opvolgen, de stolling van NH_4NO_3 uit de aan dit zout rijkere mengsels eveneens volgens twee lijnen die elkaar bij 125° opvolgen. Beide overgangspunten worden door de menging niet gewijzigd, waaruit besloten mag worden dat zich de zouten zuiver afzetten en geen mengkristallen leveren.

Uit de middelste concentraties zet zich echter een verbinding $D = NH_4NO_3 . AgNO_3$ af, met een zuiver smeltpunt van 109.6. Zijn smeltlijn strekt zich naar den Ag-kant slechts tot 52 Mol. % uit, aan den NH_4-kant tot 30 % Ag. Derhalve stollen alle mengsels van 50—100 % Ag. bij 109°.6 totaal tot konglomeraten van $D + Ag_2$ en alle mengsels van 0—50 % Ag bij 101°.5 tot konglomeraten van $Am_2 + D$.

Laatstgenoemde ondergaan bij verdere afkoeling bij 85° en bij 35° nieuwe transformatie door den omslag van Am_2 in Am_3 en verder in Am_4. Daar beide in de verschillende mengsels plaats vinden bij dezelfde temperatuur als waarbij ook het zuivere $AmNO_3$ omslaat, bewijst dit dat er geene mengkristallen tusschen dit zout en het Dubbelzout optreden.

Drukken we nog de vloeibare mengsels door L uit dan hebben we in Fig. 1 de volgende gebieden:

1	$Am_1 + L$	7	$Am_2 + D$	3	$L + Ag_1$
2	$Am_2 + L$	8	$Am_3 + D$	4	$L + Ag_2$
5	$D + L$	9	$Am_4 + D$	6	$D + Ag_2$

Het stelsel $AgNO_3 + KNO_3$ is in zoover eenvoudiger, dat KNO_3 slechts ééne overgangstemperatuur heeft bij 126°.

Het overgangspunt van $AgNO_3$ valt weder in het gedeeltelijk vloeibare gebied en de stolling der Ag-rijke mengsels geschiedt dus weder volgens twee lijnen die bij 160° elkander opvolgen. Het overgangspunt van KNO_3 valt bij normaal gedrag in het vaste gebied, derhalve is er slechts eene smeltlijn voor den eersten toestand van het $KNO_3 : K_1$; deze lijn is in de figuur slechts voorgesteld van 210° naar lagere temperaturen, zij moet naar boven voortgezet gedacht tot aan de KNO_3 as bij deszelfs smeltpunt: 338°.

Uit de middelste concentraties zet zich ook hier een Dubbelzout $D = KNO_3 . AgNO_3$ af, maar de smeltlijn hiervan loopt slechts van

131° en 38 % KNO_3 tot 134°.5 en 45 % KNO_3

Derhalve bestaat er geen zuiver smeltpunt, maar zet D zich bij verwarming bij 134°.5 om in KNO_3 vast + oplossing van 45 %.

Alle mengsels van 0—50 KNO_3 stollen bij 131° tot $Ag_2 + D$, alle mengsels van 50—100 KNO_3 bij 134°.5 tot konglomeraten van $D + K_1$. Eerstgenoemden blijven bij verdere afkoeling onveranderd. Laatstgenoemden zouden bij 126° moeten omslaan in $D + K_2$. Dit geschiedt echter zeer bezwaarlijk.

Het Dubbelzout treedt eveneens niet gemakkelijk op. Blijft het uit, dan loopt de smeltlijn voor K_1 door tot 126°, en K_1 zet zich hier beneden, veel gemakkelijker dan in de vaste konglomeraten, in K_2 om. De smeltlijn hiervan loopt door tot 120° bij 42 % KNO_3, waar zij het verlengde van de smeltlijn van Ag_2 ontmoet. Treedt D niet op dan stollen *alle* vloeibare mengsels tot een konglomeraat van $Ag_2 + K_2$ bij 120°.

De volgende gebieden, begrepen tusschen doorgetrokken lijnen, stellen stabiele toestanden voor:

1	$Ag_1 + L$	4	$L + K_1$
2	$Ag_2 + L$	5	$L + D$
3	$Ag_2 + D$	6	$D + K_1$
		7	$D + K_2$

Alle metastabiele begrenzingen zijn door stippellijnen aangeduid. De betrokken gebieden zijn gemakkelijk uit de figuur af te leiden.

Uit een en ander volgt dat bij gewone temperatuur als stabiele toestanden slechts op kunnen treden de enkelvoudige zouten in hunne bij die temp. stabiele vormen, benevens de Dubbelzouten 1 : 1; dit stemt overeen met hetgeen Retgers vroeger vond voor de kristallisatie-produkten uit waterige oplossingen bij 15°.

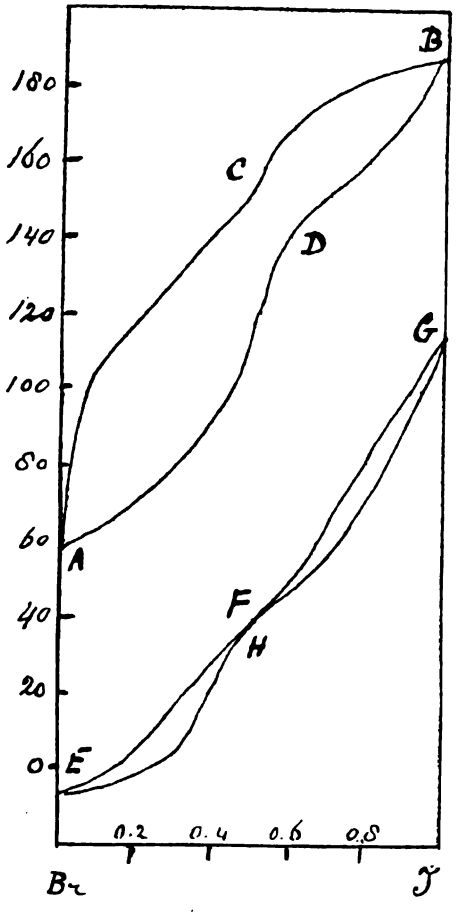
Scheikunde. — De heer Bakhuis Roozeboom biedt eene mededeeling aan over: „*Het Stelsel Bromium + Iodium.*"

De elementen chloor en iodium geven twee chemische verbindingen die nauwkeurig door Stortenbeker onderzocht zijn. Tot dusver bleven de verhoudingen der andere halogenen in het duister.

Het stelsel Bromium en Iodium gaf den heer Meerum Terwogt aanvankelijk de resultaten, die in de temperatuur-concentratie-figuur hiernevens voorgesteld zijn.

Allereerst de beide kooklijnen ACB en ADB. Beiden werden bepaald bij 1 Atm. druk. De onderste lijn geeft de kookpunten van de reeks vloeistofmengsels van 100 % Br. tot 100 % I, de bovenste de door deze vloeistoffen geleverde dampen. De correspondeerende punten liggen op horizontale verbindingslijnen.

De figuur toont dat deze lijnen wel continu verloopen, maar elkaar



tusschen 50 en 60% I merkbaar naderen. Dit geval sluit zich dus aan aan het voor korten tijd [1]) bestudeerde gedrag der mengels van Cl en S; met dit onderscheid dat daar voor de samenstelling S_2Cl_2 de lijnen elkander bijna raakten, terwijl hier de afstand veel grooter blijft.

Toch wijst de eigenaardige vorm der kooklijnen op het bestaan van verbonden molekulen der beide elementen. Of deze beantwoorden aan de formule BrI is niet uit de vorm der lijn te beslissen, misschien eerder uit de p, x—lijnen die nog bestudeerd zullen worden.

Beneden de lijn ADB ligt het gebied der vloeistoffen. Hieruit zetten zich bij verdere afkoeling vaste phasen af. Deze verschijnselen worden weergegeven door de beiden lijnen EFG en EHG. De bovenste stelt de begin- de onderste de eindstolpunten voor. Zij vormen twee continue lijnen die nu echter bij 40° en 50 atoomprocent I elkander raken.

Een dergelijk stollingstype duidt in het algemeen op mengkristallen.

Het gelijk worden der samenstelling van vloeibaar en vast bij de concentratie BrI — zonder dat dit punt een maximum of minimum is — zou echter alleen te verklaren zijn door aan te nemen dat BrI eene chemische verbinding is.

Misschien hebben we hier dus het tot dusver nimmer met zekerheid geconstateerde geval, dat eene verbinding mengbaar is met hare beide componenten. En zal getracht worden om door dichtheids- en andere bepalingen dit punt nader vast te stellen.

---

1) Verslag Juni 1903.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: *„Over de harmonische krommen, welke bij een gegeven vlakke kubische kromme behooren."*

1. De „harmonische" kromme van een gegeven punt P t.o.v. een gegeven vlakke kubische kromme k^3 is de meetkundige plaats der punten H, die van P harmonisch worden gescheiden door twee der snijpunten A_1, A_2, A_3 van k^3 met PH [1]). Wij zullen de vergelijking der harmonische kromme h^3 bepalen als k^3 door de vergelijking

$$a^3_x \equiv b^3_x \equiv (a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3)^{(3)} = 0,$$

en P door de coördinaten $(y_1; y_2, y_3)$ is aangewezen.

Tot de snijpunten van k^3 en h^3 behooren de raakpunten der zes raaklijnen uit P naar k^3. Is A_1 een der overige drie snijpunten, dan worden A_2 en A_3 harmonisch gescheiden door A_1 en P, d.w.z. P ligt op de poolkegelsnede van A_1; hieruit volgt evenwel dat A_1 op de poolrechte van P is gelegen. De kromme h^3 gaat dus door de snijpunten van k^3 met de poolkegelsnede p^2 en de poolrechte p^1 van P. Haar vergelijking is derhalve van den vorm $\mu a^2_x + a_y a^2_x b^2_y b_x = 0$. Als het punt X tot de harmonische kromme van het punt Y behoort, dan ligt blijkbaar Y op de harmonische kromme van X; onze vergelijking moet dus symmetrisch zijn met betrekking tot de grootheden x_i en y_i; d.w.z. ze is van den vorm

$$a^3_x b^3_y + \lambda a^2_x a_y b_x b^2_y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ter bepaling van λ stellen wij dat P op $x_3 = 0$ ligt, en beschouwen dan de punten van h^3 welke op $x_3 = 0$ zijn gelegen. De lineaire factoren van den binairen vorm $a^3_x \equiv b^3_x \equiv (a_1 x_1 + a_2 x_2)^{(3)}$ stellen wij door p_x, q_x en r_x voor. Dan worden de punten H_1, H_2, H_3 aangewezen door de vergelijking

$$h^3_x \equiv (p_x q_y + p_y q_x)(p_x r_y + p_y r_x)(q_x r_y + q_y r_x) = 0,$$

of door

$$h^3_x \equiv \sum_6 p^2_x q_x q_y r^2_y + 2 p_x p_y q_x q_y r_x r_y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Nu is

$$3 a^2_x a_y \equiv p_x q_x r_y + p_x q_y r_x + p_y q_x r_x,$$
$$3 b_x b^2_y \equiv p_x q_y r_y + p_y q_x r_y + p_y q_y r_x,$$

---

[1]) Deze kromme komt voor in STEINER's verhandeling: „Ueber solche algebraische Curven, welche einen Mittelpunkt haben, . . ." (J. v. Crelle XLVII), en wordt daar meer algemeen bepaald voor een kromme van den n^{den} graad. Langs stereometrischen weg is zij bepaald en behandeld door Dr. H. DE VRIES in zijn proefschrift: „Over de restdoorsnede van twee volgens eene vlakke kromme perspectivische kegels, en over satellietkrommen". Amsterdam 1901, blz. 6 en 88.

en daar men verder heeft

$$p_y\, q_y\, r_y \equiv b^3{}_y,$$

vindt men uit (2)

$$h^3{}_x \equiv 9\, a^2{}_x\, a_y\, b_x\, b^2{}_y - a^3{}_x\, b^3{}_y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Deze vergelijking stelt nu tevens de harmonische kromme voor, mits men $a^3{}_x$ weer als symbool voor $(a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3)^{(3)}$ beschouwt.

2. De poolkegelsnede van P t. o. v. de door (1) voorgestelde kromme $k^3{}_\lambda$ heeft tot vergelijking

$$3\, a^2{}_x\, a_y\, b^3{}_y + \lambda\,(2\, a_x\, a^2{}_y\, b_x\, b^2{}_y + a^2{}_x\, a_y\, b^3{}_y) = 0,$$

of, als we stellen

$$a^2{}_x\, a_y \equiv K \qquad \text{en} \qquad a_x\, a^2{}_y \equiv L,$$

door

$$(3 + \lambda)\, b^3{}_y\, K + 2\, \lambda\, L^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Hieruit blijkt dat de poolkegelsneden van P t. o. v. de krommen van den door k^3 en h^3 bepaalden bundel elkaar aanraken in hun snijpunten met de poolrechte p^1, die dus de poolrechte van P is t. o. v. alle krommen $k^3{}_\lambda$ van dezen bundel.

Voor de kromme $k^3{}_\lambda$ die door P gaat volgt hieruit dat ze in P een dubbelpunt moet hebben.

De vergelijking dezer kromme is blijkbaar

$$a^3{}_x\, b^3{}_y - a^2{}_x\, a_y\, b_x\, b^2{}_y = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

terwijl haar poolkegelsnede wordt aangewezen door

$$a^2{}_x\, a_y\, b^3{}_y - a_x\, a^2{}_y\, b_x\, b^2{}_y = 0,$$

of door

$$b^3{}_y\, K - L^2 = 0,$$

waaruit blijkt dat ze is samengesteld uit de raaklijnen door P aan de poolkegelsnede van P naar k^3.

Voor $\lambda = -3$ vindt men een k^3 met de poolkegelsnede $L^2 = 0$. Zij bezit dus drie buigraaklijnen samenkomende in P.

3. De satellietkegelsnede van P t. o. v. k^3 (d. i. de kegelsnede door de punten waar k^3 gesneden wordt door de uit P getrokken raaklijnen) heeft tot vergelijking [1])

$$4\, a^2{}_x\, a_y\, b^3{}_y - 3\, a_x\, a^2{}_y\, b_x\, b^2{}_y = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

of

$$4\, b^3{}_y\, K - 3\, L^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

---

[1]) De afleiding dezer vergelijking vindt men in SALMON (FIEDLER) Anal. Geom. der höheren ebenen Kurven 2e Aufl. bl. 78. Een stereometrische behandeling der satellietkrommen vindt men in het boven aangehaalde proefschrift van Dr. H. DE VRIES, bl. 18, 19 enz.

Om de satellietkegelsnede voor de kromme k^3_λ te bepalen, stellen we

$$l^3_x \equiv a^3_x\, b^3_y + \lambda\, a^2_x\, a_y\, b_x\, b^2_y.$$

Dan is

$$3\, l^2_x\, l_y = (\lambda + 3)\, a^2_x\, a_y\, b^3_y + 2\, \lambda\, a_x\, a^2_y\, b_x\, b^2_y\,;$$

$$6\, l_x\, l^2_y = 2\,(\lambda + 3)\, a_x\, a^2_y\, b^3_y + 2\, \lambda\,(a^3_y\, b_x\, b^2_y + a_x\, a^2_y\, b^3_y),$$

of

$$l_x\, l^2_y = (\lambda + 1)\, a_x\, a^2_y\, b^3_y\,;$$

$$l^3_y = (\lambda + 1)\, a^3_y\, b^3_y.$$

De vergelijking der satelliet van k^3_λ is dus volgens (6)

$$4[(\lambda+3)\, a^2_x a_y b^3_y + 2\lambda a_x a^2_y b_x b^2_y]\,(\lambda+1)\, c^3_y d^3_y - 9\,(\lambda+1)^2\, a_x a^2_y b^2_y c_x c^2_y d^3_y = 0,$$

of, daar a, b, c en d gelijkwaardige symbolen zijn,

$$(4\,\lambda + 12)\, a^2_x\, a_y\, b^3_y - (\lambda + 9)\, a_x\, a^2_y\, b_x\, b^2_y = 0,$$

of ook

$$(4\,\lambda + 12)\, b^3_y\, K - (\lambda + 9)\, L^2 = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Hieruit blijkt dat de satellietkegelsneden en poolkegelsneden van P t. o. v. de krommen k^3_λ tot denzelfden bundel behooren. Stelt men dezen door de vergelijking

$$b^3_y\, K + \mu\, L^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

voor, dan levert

$\mu = 2\,\lambda : (\lambda + 3)$ de poolkegelsnede,

$\mu' = -\,(\lambda + 9) : (4\,\lambda + 12)$ de satellietkegelsnede van k^3_λ.

Tusschen de parameters μ en μ' bestaat de bilineaire betrekking

$$\mu - 4\,\mu' = 3.$$

Voor $\mu = -1$ en $\mu = \infty$ vindt men dus twee krommen k^3_λ waarvoor poolkegelsnede en satelliet samenvallen.

In het eerste geval is $\lambda = -1$; men heeft dus de kromme k^3_λ die in P een dubbelpunt bezit.

In het tweede vindt men $\lambda = -3$, dus de kromme waarvoor de poolkegelsnede een dubbelrechte is.

Voor $\lambda = -9$ wordt de satelliet aangewezen door $K = 0$. Men heeft dan de harmonische kromme, waarvoor de satelliet samenvalt met de poolkegelsnede van k^3; deze bekende eigenschap volgt trouwens onmiddellijk uit de bepaling van h^3.

4. Beschouwen we thans het stelsel der satellietkegelsneden van een gegeven punt P t. o. v. de kubische krommen van een willekeurigen bundel,

$$A + \lambda\, B = 0.$$

Met behulp van een doorzichtige schrijfwijze wordt het bedoelde stelsel voorgesteld door de vergelijking

$$4\,(A_0 + \lambda\, B_0)\,(K_a + \lambda\, K_b) - 3\,(L_a + \lambda\, L_b)^2 = 0.$$

Door elk punt van het vlak gaan dus twee satellieten; de index μ is hier *twee*.

De satelliet bestaat uit twee rechten als P gelegen is op de kromme van Hesse. Nu vormen de krommen van Hesse van den bundel blijkbaar een stelsel met index drie; het aantal lijnenparen σ is dus *drie*.

Een dubbelrechte vindt men slechts als P op de kubische kromme ligt; bijgevolg is voor ons stelsel $\eta = 1$.

Tusschen de kenmerkende getallen van een stelsel van kegelsneden bestaan de bekende betrekkingen

$$2\,\mu = \nu + \eta \qquad \text{en} \qquad 2\,\nu = \mu + \sigma.$$

Uit de eerste vindt men, daar $\mu = 2$ en $\eta = 1$ is, $\nu = 3$. De tweede levert dan $\sigma = 4$. Hieruit volgt dat de zooeven bedoelde, uit twee samengevallen rechten gevormde, satelliet tevens als een lijnenpaar moet beschouwd worden, dus als een figuur waarin de toppen der beide raaklijnenbundels zijn samengevallen.

Uit de vergelijking $9\,(K_a + \lambda\, K_b)\,(L_a + \lambda\, L_b) - (A_0 + \lambda\, B_0)\,(A + \lambda\, B) = 0$ blijkt dat de harmonische krommen van P t. o. v. de exemplaren van den kubischen bundel eveneens een stelsel met index *twee* vormen.

Voor de k^3 die door P gaat ontaardt h^3 in het samenstel van de poolkegelsnede en de poolrechte van P t. o. v. die kromme, die elkaar in P aanraken.

Daar k^3 en h^3 de raaklijnen uit P gemeen hebben, dus van dezelfde klasse zijn, bezit de harmonische kromme slechts dan een dubbelpunt als dit met de oorspronkelijke kromme het geval is.

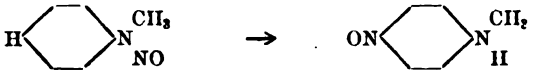
5. Bepaalt men, met betrekking tot een gegeven k^3, op elke rechte door P de punten B_1, B_2, B_3 zoo, dat B_i door A_i harmonisch wordt gescheiden van A_j en A_k, dan verkrijgt men als meetkundige plaats der punten B een kromme van den *zesden* graad, h^6, met een drievoudig punt in P. Immers als B_1 in P valt, is A_1 een der snijpunten van k^3 met de poolrechte van P, en omgekeerd (zie § 1).

Daar de punten B één aan één overeenstemmen met de punten A, is h^6 van hetzelfde geslacht als k^3, heeft dus nog 6 dubbelpunten of keerpunten. Het laatste is uitgesloten omdat men dan uit P geen enkele raaklijn naar h^6 zou kunnen trekken, terwijl het duidelijk is dat de raaklijnen uit P naar k^3 tevens h^6 aanraken.

Uit de bepaling van h^6 volgt gereedelijk dat deze kromme de kromme k^3 slechts in de raakpunten R der genoemde zes raaklijnen kan ontmoeten; in elk punt R hebben ze dus drie punten gemeen. Daar nu de rechte PR in R twee punten met k^3, doch drie punten met h^6 gemeen heeft, moet R een der zes dubbelpunten van h^6 wezen en PR een der raaklijnen in dat dubbelpunt.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt aan als mededeeling n°. 6 over intramoleculaire verschuivingen: H. RAKEN *„De omzetting van diphenylnitrosamin in p. nitrosodiphenylamin en hare snelheid."*

In 1886 heeft OTTO FISCHER bij het methylphenylnitrosamine het interessante feit ontdekt dat, onder den invloed van alcoholisch zoutzuur, de aan de stikstof gebonden nitrosogroep met het para-waterstofatoom van de benzolkern van plaats verwisselt en aldus in de isomere nitrosobase overgaat:



FISCHER heeft voornamelijk met ED. HEPP deze reactie nader bestudeerd en vastgesteld dat zij eene algemeene is [1]), zij treedt dan ook op bij het diphenylnitrosamine.

Het moest ook voor deze omzetting van belang zijn de bijzonderheden waaronder zij optreedt nader te bestudeeren, vooral ook om door bepaling der reactiesnelheid hare orde te leeren kennen. De methode die hierbij gevolgd zou moeten worden en welke veroorloofde de twee isomeren met voldoende nauwkeurigheid naast elkaar quantitatief te bepalen lag geenszins voor de hand. Het chemisch gedrag toch van de twee isomeren verschilt zeer weinig; de gevormde nitrosobase is (althans voor het bestudeerde geval) veel te zwak om als base titrimetrisch te kunnen worden bepaald. Daarom werd getracht gebruik te maken van het verschil in kleur der twee isomeren; het diphenylnitrosamin is zwak geel gekleurd en wel zoo zwak dat in de verdunde oplossingen, waarin zou worden gewerkt, die kleur kon worden verwaarloosd. De nitrosobase echter is als zoutzuurzout een bruin poeder, dat in verdund alcoholische oplossing sterk geel, bij toenemende concentratie donkerbruin tot rood gekleurd is.

Er werd dus besloten te trachten langs colorimetrischen weg, met behulp van den polarisatie-colorimeter van KRÜSS, de metingen uit te voeren. Een onverwachte moeilijkheid deed zich echter voor, bestaande in de omstandigheid dat het bij verschillende bereidingen verkregen zoutzure zout van de nitrosobase, telkens bij colorimetrische vergelijking onderling niet onbelangrijke verschillen vertoonde, hoewel toch bij die bereiding onder dezelfde omstandigheden gewerkt werd. Daar het uit den aard der zaak noodzakelijk was dat de als standaard voor de metingen te gebruiken oplossingen waren bereid met het volkomen zuivere zout, heb ik mij veel moeite moeten geven dit te

[1]) Ber. **19.** 2991. **20.** 1247. 2471. **21.** 861. Ann. **255.** 144. (1886—1889) enz.

verkrijgen. Het bleek dat dit zout in oplossing door de zuurstof van de lucht en bij langdurige aanraking met overmaat zoutzuur reeds eenigszins wordt omgezet en donkerder gekleurd; er werd dus bij de bereiding in een atmosfeer van koolzuur en onder bepaalde voorwaarden gewerkt. Als criterium van zuiverheid (de elementairanalyse kwam daarvoor niet in aanmerking) werd nu de colorimetrische gelijkheid genomen van het zoutzure zout van verschillende bereidingen. Toen nu ook nog was vastgesteld dat de vrije base (in vasten toestand staalblauwe naalden vormend) colorimetrisch identiek was met het daaruit bereide zoutzure zout in verdunde alcoholische oplossing, was de grondslag voor de metingen gelegd.

Uit het laatste, de colorimetrische gelijkheid van vrije base en zoutzuurzout, volgt vooreerst dat dit laatste in zeer verdunde oplossingen praktisch beschouwd totaal alcoholytisch is gedissocieerd, en verder dat bij de uitvoering der metingen de oplossingen alleen binnen zekere grenzen van verdunning met elkaar mogen vergeleken worden.

De overeenstemmende en zeer bepaalde resultaten bij de metingen verkregen mogen nu omgekeerd worden opgevat als bewijs dat de ter vergelijking dienende standaardoplossingen betrouwbaar waren.

Er werd gewerkt in alcoholische oplossing met zoutzuur als katalysator.

De resultaten, kort samengevat, zijn de volgende:

1°. De reactie is eene van de eerste orde.

2°. De reactie-constante is evenredig met de concentratie van het de omzetting veroorzakende zoutzuur. Zoo werd gevonden in absol. aethyl-alcohol bij 35° (tijd in uren) voor

1 mol HCl	2 mol HCl	3 mol. HCl
$k = 0{,}0081$	0,018	0,026.

3°. De toevoeging van water doet de reactie-constante in belangrijke mate dalen; bijv. voor $t = 35°$ en 3 mol. HCl

absol. alc.: $k = 0{,}026$; alc. van 92.5%: $k = 0{,}0026$.

Het water onttrekt blijkbaar een deel van het zoutzuur aan de reactie- of maakt het minder actief.

4°. De temperatuurcoëfficiënt is zeer hoog; voor elke 10° ruim 5.

Men mag dus nu de algemeene conclusie trekken, dat de omzetting der nitrosaminen in de nitrosobasen een werkelijke intramoleculaire atoomverschuiving is. Zulks dringt te meer, indien men bedenkt dat in dit geval de snelheid gemeten werd waarmee het omzettingsproduct ontstond. Aan dit resultaat wordt niets veranderd indien men aanneemt dat er eerst (met onmeetbaar groote snelheid) uit het nitrosamine en het als „katalysator" werkende zoutzuur een tusschenproduct is ontstaan (bijv. door additie). Men heeft dan feitelijk

de overgang van dit laatste in het isomeer gemeten; die overgang echter eischt evengoed eene intramoleculaire verschuiving.

Op dit laatste punt, het mogelijk optreden van een tusschenprodukt, zal later teruggekomen worden. Tevens zullen dan over de werkingswijze van andere katalysatoren en over den invloed van andere oplosmiddelen op de verschuiving (waarover proeven reeds in gang zijn) bijzonderheden worden medegedeeld.

Plantenphysiologie. — De Heer LOBRY DE BRUIN biedt eene mededeeling aan namens Dr. TH. WEEVERS en Mevr. C. J. WEEVERS-DE GRAAFF: *„Onderzoekingen over eenige xanthine-derivaten in verband met de stofwisseling der plant."*

Onderzoekingen door CLAUTRIAU [1]) en SUZUKI [2]) ingesteld naar de beteekenis van caffëine hebben aangetoond, dat deze stof waarschijnlijk te beschouwen is als een product gevormd bij „Abbau" der eiwitten.

Het was echter niet wel mogelijk door deze onderzoekingen scherp in 't licht te stellen, dat de eens gevormde caffëine weer opnieuw deelnam aan processen der stofwisseling; zij duidden veeleer op een bewaard blijven qua talis en waar vermindering der hoeveelheid caffëine scheen geconstateerd, daar was de mogelijkheid van transport niet buitengesloten.

Het scheen ons daarom wenschelijk xanthine-derivaten bevattende planten aan een hernieuwd onderzoek te onderwerpen; dit onderzoek over zooveel species als mogelijk was uit te strekken en in het bijzonder na te gaan de bovengenoemde vraag: zijn deze xanthine-derivaten een intermediair of een eindproduct der stofwisseling? Coffea en Thea-species waren de eenige tot nu toe in dit opzicht onderzochte planten; door ons werden ook Kola acuminata Horsf. et Benn. en Theobroma Cacao L., beiden caffëine- en theobrominehoudend in onderzoek genomen; hiertoe bood een verblijf aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg de gelegenheid in ruime mate [3]).

Tijdens dit verblijf te Buitenzorg werden verschillende physiologische proeven genomen, materiaal leverend voor quantitatieve bepalingen, wier resultaten later gepubliceerd zullen worden; tevens

---

[1]) G. CLAUTRIAU. Nature et Signification des Alcaloides végétaux, Bruxelles 1900.

[2]) SUZUKI. Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. Vol. 4. 1901. pag. 289.

[3]) Paullinia sorbilis Mart. en Ilex paraguariensis St. Hilaire moesten buiten beschouwing blijven, wij hopen later in de gelegenheid te zijn, het onderzoek tot deze uit te strekken.

werden qualitatieve, microchemische onderzoekingen ingesteld waarvan de uitkomst, hieronder in 't kort saamgevat, volgt.

Vooraf een enkel woord over de methode volgens welke de aanwezigheid der xanthinederivaten in de verschillende deelen werd nagegaan.

Bij alleen caffeïne bevattende planten werd gevolgd de methode van BIEHRINS. De deelen werden fijngewreven in een mortier met ongebluschte kalk, het poeder gedroogd en uitgetrokken met alcohol van 96% . Van het alcoholisch extract werden enkele druppels verdampt en de rest gesublimeerd, het besmg vertoonde na aanblazen de kristallen van waterhoudende caffeïne.

Bij caffeïne en theobromine bevattende planten werden de deelen uitgekookt met door azijnzuur zwak aangezuurd water. Het waterig extract werd geïnuseerd, met loodacetaat geprecipiteerd en 't filtraat afgestoomd door barium-carbonaat, tot droog uitgedampt. Tot zoover werd dus evenmin als door BIEHRINS aangegeven methode gevolgd, daarna echter met de droge massa verwarmd om zoo de xanthinederivaten te sublimeeren. Daar met weinig chloroform geëxtraheerd. Hierin gingen beide xanthinederivaten over, zij waren, 't zij na verdampen der chloroform cursief, 't zij na sublimatie der rest, aan hun kristalvorm herkenbaar.

Beide methoden zijn zeer gevoelig, zoowel sporen caffeïne als theobromine zijn alles aan te toonen.

Het onderzoek strekte zich uit over de volgende planten: Coffea arabica L., C. liberica B. et H., C. stenophylla G. Don, Thea assamica Griff., T. sinensis Sims, Kola acuminata Schott et Endl. en Theobroma Cacao L.

a. [illegible]

b. Thea sp., Coffea sp. en Theobroma vertoonden noch de wortels der volwassen planten noch die der kiemplanten sporen caffeïne of theobromine. Bij Kola acuminata vertoonden de wortels der volwassen [illegible] zoowel als die der kiemplanten, wel theobromine geen caffeïne.

c. [illegible]

1. Zeer sterkkoorde [illegible]

caffeïne b. Thea sp. en Coffea sp.

caffeïne en theobromine b. Kola acuminata

geen theobromine en caffeïne b. Theobroma Cacao.

[illegible] werden onderzocht [illegible] Ilex aquifolium L., [illegible] Kola acuminata geen caffeïne gevonden.

[illegible] werden [illegible] met die in hoofdstuk [illegible]

2. éénjarige takken bevatten:

caffëine bij T. assamica, T. sinensis, Coffea liberica, C. arabica; geen caffëine (evenmin theobromine) bij Coffea stenophylla, Theobroma Cacao, Kola acuminata.

3. Tweejarige takken bevatten:

caffëine bij T. assamica, T. sinensis, Coffea arabica, niet bij de overige [1]).

Steeds worden in takken deze xanthinederivaten gevonden in de schors en niet in 't hout, zoodra tenminste de takken oud genoeg zijn om een scherpe scheiding van beide mogelijk te maken.

c. *Bladen:*

1. jonge bladen van Thea sp. en Coffea sp. bevatten caffëine, die van Theobroma Cacao en Kola acuminata theobromine en caffëine.

2. volwassen bladen van Thea sp., Coffea arabica en Coffea liberica bevatten caffëine, van Theobroma Cacao sporen theobromine. Die van Coffea stenophylla bevatten geen caffëine, van Kola acuminata noch theobromine noch caffëine.

d. *Bloemen:*

Thea assamica: caffëine in alle bloemdeelen, kelkbladen, bloembladen, meeldraden en vruchtbeginsel.

Coffea liberica: caffëine alleen in 't vruchtbeginsel.

Theobroma Cacao: theobromine (geen caffëine) alleen in 't vruchtbeginsel.

Kola acuminata: caffëine en theobromine, zoowel in bloembladen en meeldraden der ♂, als in bloemkroon en vruchtbeginsel der ♀ bloemen [2]).

e. *Vruchten:*

Thea sp.: zoowel jonge als rijpe zaden (in vruchtschil) caffëine houdend (evenwel zeer geringe quantiteiten).

Coffea sp.: veel caffëine zoowel in de cotylen, als in zaadhuid en vruchtschil.

Theobroma Cacao: bij rijping der vrucht verschijnt theobromine eerst in de buitenste vruchtwand; er vertoont zich later ook in het vruchtmoes een xanthine derivaat en wel caffëine; tenslotte worden de zaden zelf theobromine- en caffëinehoudend, terwijl de theobromine uit de buitenste vruchtwand verdwijnt.

Kola acuminata: zoowel vruchtwand als vruchtmoes en zaden bevatten tijdens het rijpingsproces beide xanthinederivaten.

---

[1]) Zeer dikke oude takken van Thea assamica bevatten in de schors caffëine, die van Thea sinensis niet.

[2]) Bloemen van T. sinensis en Coffea arabica waren niet voorhanden.

Wanneer we deze feiten overzien, bemerken we allereerst, dat in alle groeiende, jonge, bovengrondsche deelen dezer planten, de genoemde xanthinederivaten aanwezig zijn, ook wanneer zij ontspruiten uit oude plantendeelen, volkomen van deze stoffen ontbloot. Zoo ontspruiten soms de bloemen van Coffea liberica uit oude takken met caffëine-vrije schors en zijn evengoed caffëine-houdend. Bij Theobroma Cacao ontstaan altijd de bloemtrossen, soms de jonge loten, uit oude takken geheel vrij van theobromine en caffëine en bij Kola acuminata is 't zelfde in nog sterker mate waarneembaar; daar ontstaan altijd bloemen en jonge loten aan takken, waarin geen caffëine of theobromine waar te nemen is vóór noch nà 't uitloopen.

Hieruit blijkt dus wel, dat altijd bij het proces van ontwikkeling en groei der jonge deelen van genoemde planten in loco caffëine of theobromine gevormd wordt en, 't zij korter of langer in die jonge deelen blijft gelocaliseerd. Dit feit laat zich met de beschouwing, dat deze stoffen „Abbauproducte" der eiwitten zouden zijn zeer goed vereenigen [1]), al schijnt een andere verklaring niet buitengesloten.

Tevens blijkt evenwel uit het bovenstaande, dat zeer dikwijls tijdens de ontwikkeling der jonge deelen deze xanthinederivaten verminderen en in de volwassene verdwenen zijn.

Zoo verdwijnen zij uit de bladen van Coffea stenophylla, Theobroma Cacao en Kola acuminata, uit de takken van deze species benevens die van Thea sinensis, Coffea liberica en C. arabica; men zou dus geneigd zijn te denken, dat caffëine en theobromine eens gevormd weer opnieuw zouden kunnen treden in de stofwisseling.

Beschouwen we daartoe een vrij jong, niet bloeiend exemplaar van Kola acuminata.

Tijdens de ontplooiing van de jonge knoppen is de plant zeer rijk aan caffëine en theobromine; de jonge bladen en takken blijven deze stoffen slechts korten tijd bevatten, zoodat ze na twee maanden volkomen verdwenen zijn. Geen enkel deel, jong of oud bevat ze meer, terwijl evenmin deelen zijn afgeworpen. Er is geen andere verklaring voor dit geval dan dat deze xanthinederivaten weer opnieuw in de stofwisseling zijn getreden.

Geheel in strijd hiermee schijnt de voorstelling, die van het proces bij de Thea species gegeven wordt; daar zijn de jonge bladen rijk aan caffëine, de volwassene eveneens, de schors bevat steeds een quantum te verwaarloozen tegenover dat der bladen. Hier schijnt 't alzoo alsof met het afvallen der bladen de caffëine qua talis zou verloren gaan; toch is dit onjuist.

[1]) Hoe de feiten, waargenomen bij de wortels, hiermee in overeenstemming te brengen zijn, blijft nog onopgehelderd.

Bij een onderzoek van theebladen, welke geel geworden bij de minste aanraking zouden afvallen, bleek het dat zij volkomen *caffeïne-vrij* waren zoowel bij Thea assamica als bij T. sinensis. Hetzelfde werd waargenomen bij Coffea liberica en Theobroma Cacao (ook wat theobromine betreft) d. w. z. bij alle soorten, waar de volwassen bladen nog xanthinederivaten bevatten met uitzondering van Coffea arabica. Van deze soort was het echter tijdens ons verblijf te Buitenzorg niet mogelijk bladen te verkrijgen, welke op normale wijze geel geworden, afvielen. Alle bladen waren aangetast door Hemileia vastatrix wat een vroegtijdig geel worden en afvallen veroorzaakt. Het is waarschijnlijk hieraan toe te schrijven, dat geen caffëinevrije gele bladen werden aangetroffen.

We zien dus deze xanthinederivaten uit de bladen verdwijnen even voor 't afvallen, terwijl de schors der oudere takken waaraan de bladen zitten, òf volkomen vrij van deze stoffen is en blijft zooals bij Theobroma Cacao en Coffea liberica, òf steeds zulke geringe quantiteiten ervan bevat, dat ze niet in aanmerking komen tegenover die, verdwenen uit de bladen zooals bij Thea sp.

Nemen we nu in aanmerking, dat ook de bladen der takken volkomen zonder jonge spruiten of bloemen hetzelfde gedrag vertoonen, dan kunnen we eveneens met zekerheid constateeren dat de eens gevormde xanthinederivaten weer opnieuw in de stofwisseling treden en dus, tenminste in dit geval, een intermediair, geen eindproduct zijn; eene conclusie, welke door quantitatieve onderzoekingen wel nader kan worden gepraeciseerd, echter deze onderzoekingen als bewijs voór hare juistheid niet behoeft.

De struiken van Thea assamica dragen in den cultuurtuin te Tjikeumeuh een aantal bonte bladen dikwijls zoodanig gevlekt, dat de helft ter eene zijde van de middelnerf geel, aan de andere zijde groen is.

Deze bladhelften dus even oud en volkomen gelijk, slechts verschillend door gemis of aanwezigheid van chlorophyl werden vergeleken ten opzichte van hun caffëine-gehalte. De vergelijking der eruit verkregen hoeveelheden geschiedde op dezelfde wijze als in een vroegere verschenen mededeeling [1]) voor catechol is aangegeven.

Van een gering aantal bladen werd een even groot geel en groen stuk in onderzoek genomen, beide afzonderlijk fijn gewreven met kalk, met evenveel alcohol geëxtraheerd en de door sublimatie verkregen beslagen vergeleken.

Telkens bleken dan de beslagen verkregen uit de geelbonte blad-

[1]) Onderzoekingen over glucosiden in verband met de stofwisseling der plant. Verslagen, September 1902.

helften veel grooter; in deze chlorophylvrije helft is dus beslist veel meer caffëine dan in de chlorophylhoudende; een feit van beteekenis tot verkrijging van een dieper inzicht in de chemische processen dezer plant.

Aan het eind dezer voorloopige mededeeling is het ons een genoegen onzen dank te betuigen aan Prof. v. ROMBURGH, tijdens ons verblijf waarnemend Directeur van 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, voor zijne bereidvaardige hulp.

Physiologie. — De Heer PLACE biedt eene mededeeling aan van den Heer J. BOEKE: *„Over de ontwikkeling van het myocard bij Teleostei."*

In den laatsten tijd is door verschillende onderzoekers de opvatting verkondigd, dat de hartspier bij de vertebraten niet uit van elkaar door scherpe grenzen gescheiden cellen is opgebouwd, doch dat de hartspier een syncytium vormt, waarin geen celgrenzen zijn aan te toonen. Voor het embryologische hart is dit vooral door GODLEWSKI aangetoond (mammalia), onafhankelijk van hem doch minder uitvoerig door HOYER en HEIDENHAIN, bevestigd door MARCEAU.

Voor den volwassen hartspier, (homo, mammalia) is het M. HEIDENHAIN geweest [1]), die met nadruk den syncytialen bouw van den hartspier betoogde. Volgens hem hebben de „trappen", de dwars op het verloop der spierfibrillen staande scheidingslijnen, die door de andere onderzoekers voor celgrenzen worden gehouden, niets met celgrenzen te doen (behalve misschien uit een phylogenetisch oogpunt); het zijn eenvoudig „Schaltstücke", gedeelten van de spier, die als het ware in een ongedifferentieerden toestand zijn gebleven, en voor den lengtegroei van de spiervezels zorgen. Voor het groeiende hart trekt HEIDENHAIN de conclusie: „dass die Schaltstücke ihrem ursprünglichen Verhalten nach wachsende Teile sind, Teile, welche das Längenwachstum besorgen und nach beiden Segmentenden hin das Material für die Angliederung neuer Muskelfächer liefern" (l. c. 1901 Pag. 69).

Daarentegen meent HOCHE [2]) dat deze „Schaltstücke", de kittsubstantie tusschen de cellen van de hartspier, welke volgens EBERTH [3]) homogeen zijn en volgens BROWICZ [4]) nu eens homogeen, dan weder

[1]) Anat. Anzeiger Bd. XVI 1899. Anat. Anzeiger Bd. XX 1901.
[2]) Bibliogr. Anatomique 1897.
[3]) Arch. für path. Anat. und Physiologie, Bd. 37.
[4]) Virchow's Archiv Bd. 139.

uit parallel gerangschikte staafjes opgebouwd zijn, slechts in het verloop van de spierfibrillen de cellen van het myocard van elkaar scheiden. Tusschen deze „bâtonnets" „le sarcoplasme qui remplit les interstices des fibrilles se continue sans interruption apparente d'une cellule dans l'autre." De staafjes liggen juist tusschen de einden van de fibrillen van aangrenzende cellen en verbinden die met elkaar. „Cette zône des bâtonnets constituerait donc.... une réelle limite intercellulaire, mais une limite incomplète."

Von Ebner [1]) voert de kittliniën op „abgerissene Perimysiumhäutchen" terug.

Szymonowicz geeft in zijn voor 2 jaren verschenen leerboek eene afbeelding van eene doorsnede door de hartspier van een hydropisch cor, waar duidelijk de fibrillen van de eene cel elk met een fibril van de aangrenzende cel in verbinding blijken te staan.

Voor het embryonale hart is bij verschillende dieren het verdwijnen van de celgrenzen geconstateerd.

Heidenhain [2]) geeft eene afbeelding van een doorsnede door het hart van een eendenembryo van drie dagen, waarop geen spoor van celgrenzen te zien is en de spierfibrillen langs verschillende kernen over een groote uitgestrektheid zonder onderbreking te vervolgen zijn.

Volgens Hoyer [3]) zijn in de Purkinje'sche cellen de fibrillen, allen in het periphere gedeelte van de cel voorhanden, door vele cellen heen ononderbroken te vervolgen. Bij jonge larven van Triton vond Hoyer een volkomen afwezigheid van celgrenzen. De hartspier heeft zich volgens Hoyer oorspronkelijk uit geïsoleerde cellen opgebouwd, die later versmelten.

Tegelijk met deze publicatie verscheen een voorloopige mededeeling van Godlewski [4]) over de ontwikkeling van de hartspier bij zoogdieren, waarin een volkomen gelijkluidend resultaat werd verkregen. In de daarop verschenen uitvoerige verhandeling [5]) wordt dit proces van celversmelting in de hartspier van jonge konijnen- en cavia-embryonen uitvoerig beschreven. De cellen van het myocard vormen hier eerst een uit vrij ver van elkaar verwijderde cellen opgebouwd netwerk. Tengevolge van celdeeling en groei komen deze cellen dichter bij elkaar te liggen en de verbindingen tusschen de cellen onderling worden dikker; de intercellulairruimten nemen af; „dadurch verschmelzen die Zellen allmählig in eine einheitliche Masse, in welcher

[1]) Sitzungsber. Wiener Akademie. Math. naturw. Classe Bd. 109 1900. Abth. III.
[2]) l. c. 1899 en 1901.
[3]) Bull. internat. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1899 Nov., 1901 Mars.
[4]) Bull. internat. de l'Ac. des Sc. de Cracovie Mars 1901.
[5]) Arch. f. mikrosk. Anat. Bd. 60, 1902.

die Kerne zerstreut gelegen sind... Schliesslich stellt die Anlage des Herzmuskels eine *vollkommen einheitliche Protoplasmamasse* dar." In het protoplasma van dit syncytium ziet men nu fijne met ijzerhaematoxyline sterk kleurbare korreltjes optreden, die zich in volgende stadiën (evenals dit door GODLEWSKI voor de dwarsgestreepte willekeurige spieren kon worden aangetoond) in rijen achter elkaar ordenen, versmelten, en zoo de fijne primitieve histologische fibrillen vormen. In die oorspronkelijke eenvoudige fibrillen differentieeren zich nu twee door aanwending van ijzerhaematoxyline en eosine scherp van elkaar te onderscheiden gedeelten, de primitieve aanleg van de *q*- en *j*-schijven der dwarsgestreepte spierfibrillen. De latere stadiën van ontwikkeling en de vorming der „Schaltstücke" werden door GODLEWSKI niet onderzocht.

Ten slotte zij nog vermeld, dat in 1902 MARCEAU [1]) bij zoogdieren, vogels en lagere vertebraten eveneens de continuiteit der hartspierfibrillen aantoonde en daarbij de verklaring door HEIDENHAIN van de „Schaltstücke" gegeven, in hoofdzaak overnam.

Bij de teleostei — ik heb hier speciaal de embryonen der Muraenoiden, die mij in hoofdzaak het materiaal voor dit opstel leverden, op het oog — ontstaan de hartspiercellen uit de cellen van den medialen wand der pericardiaalbladen, welke, zooals bij alle anamnia, van beide zijden onder het kopdarmentoderm naar elkaar groeien, met hunne randen versmelten en zoo een buis vormen, welke van boven en van onderen (aan het ostium arteriosum en 't ostium venosum) open is. Binnen deze buis vormt zich het hartendotheel uit cellen van de „masses intermédiaires" van het kopmesoderm en uit cellen welke van den streek van den staartknop over den dooier heen zich naar het hart toebewogen hebben en zich tegen het myocard aanleggen. In fig. 1 is een lengtedoorsnede door den hartaanleg van een embryo van muraena no. 1 [2]) met 38 paar oersegmenten weergegeven, welke deze verhoudingen duidelijk demonstreert. Boven links ziet men het voorste einde van de chorda, daaronder het entoderm, dat links de verwijding van den kieuwgang vertoont. Daaronder ziet men den aanleg van het hart, en boven het periblast (*per*) losse cellen, die door hun eigenaardigen vorm en door de protoplasmauitsteeksels, waarmede zij (de meesten eerst in de volgende doorsneden) zich met het hartendotheel verbinden, zich als cellen kenmerken, die het hartendothelium helpen opbouwen. De genese van het endocard kan hier evenwel verder buiten beschouwing

[1]) C. R. de la Soc. de Biologie, T. 54, pag. 714—716, 981—984, 1485—1487; 1902.

[2]) Over deze nomenclatuur zie PETRUS CAMPER Deel II pag. 149.

gelaten worden, de gereproduceerde doorsnede dient slechts om de topographische verhoudingen te verduidelijken. De cellen van die gedeelten van de pericardiaalbladen, die het myocard vormen, zijn in dit stadium — zooals uit de figuur blijkt — volkomen gescheiden, kubisch of cylindrisch en zeer regelmatig van vorm. Zij bezitten een vrij grooten ronden kern en dicht, vrij korrelig protoplasma zonder duidelijke verdere differentiatie. Aan de beide ostien van de hartbuis gaan zij langzamerhand over in de platte cellen van het overige gedeelte der pericardiaalbladen.

De celgrenzen tusschen de hartspiercellen zijn overal duidelijk; in met ijzerhaematoxyline gekleurde praeparaten is, zoowel aan de naar het endocard toegekeerde als aan de tegenovergestelde naar de pericardiaalholte toegekeerde zijde, een fijne zwarte lijn, welke de celgrenzen volgt, te zien — de „Schlussleiste."

De eerste veranderingen, die in de structuur der hartspiercellen te zien waren, leidden reeds den fibrillairen bouw in. Een korrelstadium, zooals Godlewski dit beschrijft, waarin het celprotoplasma vol is van fijne met ijzerhaematoxyline zwart kleurbare korreltjes, die zich in rijen ordenen en tot fibrillen versmelten, kon ik niet waarnemen. Op het stadium van een korrelig fijnmazig netwerk, het gewone beeld van het celprotoplasma, volgde in mijn praeparaten direct het stadium, waarin aan de basale zijde van de cel (d.w.z. de naar het endocard toegekeerde zijde) uiterst fijne fibrillen te zien zijn, welke meestal met hunne lengterichting ongeveer dwars op de lengteas van het hart, dat nu nog een eenvoudige rechte buis vormt, staan. Deze fibrillen zijn, voor zoover ik kon nagaan, van hunnen aanvang af homogeen, en maken niet den indruk van uit aan elkaar gereide korreltjes te zijn ontstaan. Hieruit volgt echter niet, dat dit niet ook hier de genese der fibrillen is: de duidelijke afbeelding en beschrijving van Godlewski zijn daartoe te overtuigend. Misschien is juist dit stadium in mijne met ijzerhaematoxyline gekleurde embryonen oversprongen. Hoe dit zij, wij vinden slechts de uiterst fijne fibrillen [1]), die in een volgend stadium dikker en duidelijker zijn geworden. Tot zulk een stadium behooren de figuren 2 en 3 (lengtedoorsneden) en fig. 4 (dwarsdoorsnede door het hart).

Tot recht begrip dezer figuren diene het volgende. Het hart ligt in dit stadium nog als rechte cylindervormige buis in de lengterichting van het embryo, doch steeds wijkt de hartbuis in haar verloop iets naar terzijde af. In lengtedoorsneden door het embryo wordt dus het hart scheef getroffen en in dezelfde 4 tot 5 μ dikke door-

[1]) Een werkelijk netwerk van gedifferentieerde fibrillen, zooals Mc Callum het beschrijft, zag ik nooit.

snede krijgt men naast elkaar eerst de buitenzijde der myocardcellen (naar de pericardiaalholte toe gekeerde) getroffen, daarnaast de basale (naar het endocard gekeerde) zijde der myocardcellen, dan het endocard en de mediane dwarse doorsnede der hartspiercellen aan de beide randen van het hart.

Fig. 3 stelt juist den overgang voor. De twee gedeelten van de figuur grenzen in het praeparaat aan elkaar, doch zijn bij verschillende instelling van het mikroskoop geteekend. Daar in de 4 μ dikke coupe bij hooger en lager instelling reeds andere elementen werden getroffen, kon de overgang niet in ééne teekening geteekend worden.

Ik heb nu door eene stippellijn aangegeven, waar eene andere optische doorsnede werd weergegeven. In de rechter helft ziet men de cellen van het myocard in hun naar de pericardiaalholte gekeerde zijde. Zij zijn hier volkomen gescheiden, regelmatig van vorm, en vertoonen op de grens de regelmatige netvormige donkerzwart gekleurde grenslijnen der „Schlussleiste". In de linker helft der figuur is (ten gevolge van het gebogen hartoppervlak) in het midden de naar het endocard toegekeerde zijde der myocardcellen getroffen, terwijl aan de beide zijden de dwarse doorsnede dier cellen te zien is. In het basale naar het endocard gekeerde gedeelte der myocardcellen blijken de celgrenzen volkomen te ontbreken. Men ziet slechts een zwak gekleurde protsplasmamassa, waarin scherp zwart gekleurde fijne fibrillen liggen; de fibrillen loopen alle nagenoeg in dwarse richting om de hartbuis heen, enkele loopen meer in schuine richting. Dezelfde fibrillen zijn, zooals uit de figuur blijkt, over eene lengte van meerdere cellen te vervolgen. Aan de beide zijden buigen zij (met den hartswand) naar boven om, en vertoonen daar derhalve een iets sterker gekleurd puntje. De fibrillen zijn volkomen homogeen.

Dat zij werkelijk alleen aan de basale zijde van de cel liggen, blijkt uit fig. 4, waar eenige cellen van het myocard juist daar, waar zij dwars doorsneden werden, zijn afgebeeld; de fibrillen loopen hier dus loodrecht op het gezichtsveld en zijn in de afbeelding als fijne zwarte puntjes, en, waar zij iets scheef getroffen zijn, als korte lijntjes zichtbaar. In de hoeken der cellen ziet men (aan de buitenzijde) de zwarte puntjes der „Schlussleisten". De celgrenzen zijn hier niet meer tot aan de basale zijde van de cel zichtbaar. Daar waar zich de fibrillen gevormd hebben, zijn de celgrenzen verdwenen. Het schijnt mij toe, dat dit verdwijnen der celgrenzen grootendeels aan de differentiatie der fibrillen voorafging, aan den anderen kant stelt men zich echter de vraag of niet de vorming van de fibrillen hiertoe den aanstoot geeft. Men vindt namelijk in de cellen, waar slechts aan de basale zijde de celgrenzen verdwenen zijn, somtijds ook meer

naar boven toe fibrillen, die dan niet van de eene in de andere cel overgaan, maar vlak tegen den celwand aan met een kleine verdikking eindigen (fig. 3), en somtijds ziet men in twee aangrenzende cellen juist tegenover elkaar twee zulke fibrillen. In latere stadiën vindt men in dit gedeelte van de cellen meerdere fibrillen, die dan door meerdere cellen heen te vervolgen zijn, en zijn hier de celgrenzen verdwenen. Deze verhoudingen doen ons denken aan de beelden op de grens van de myotomen in lengtedoorsnede te zien, en daar deze beelden de versmelting van de myofibrillen inleiden, rijst de vraag, of men ook hier bij het hart niet iets dergelijks moet aannemen. Hoe dit zij, een feit is het, dat slechts aan die zijde, waar de fibrillen zich gevormd hebben, de cellen versmolten zijn. Het verdient opmerking, dat nu ook aan deze zijde de zwarte mazen en lijntjes van de „Schlussleiste" volkomen verdwenen zijn, terwijl ze aan de andere zijde van de cel, waar de celgrenzen behouden zijn, nog in onveranderde scherpte zich in het praeparaat vertoonen.

In figuur 4 is de helft van een dwarscoupe door het hart geteekend, om ook hier het verloop der fibrillen te demonstreeren.

Men ziet het endocard (*end*), uit dunne vliezige cellen bestaande en daaromheen het myocard [1]). De fibrillen zijn hier natuurlijk in de lengte getroffen, en zijn door meerdere cellen zonder onderbreking te vervolgen. De aan de buitenzijde van de hartspiercellen zichtbare celgrenzen behoeven geen verder betoog.

In praeparaten, waar in de andere embryonaalcellen de centrosomen gekleurd waren, waren ook in verschillende myocardcellen de centrosomen als uiterst kleine dubbelkorrels, in een ovalen hellen hof gelegen, zichtbaar. Zij lagen, waar zij zichtbaar waren, ongeveer ter hoogte van den kern, nu aan deze dan aan gene zijde van de cel.

In het verloop van de ontwikkeling worden nu de myocardcellen meer en meer afgeplat. De celgrenzen verdwijnen nu over de geheele dikte van de cel en de fibrillen zijn door de geheele dikte van de cel, doch steeds nog in het grootste aantal aan de basale zijde, te vinden.

In fig. 5 is een oppervlaktebeeld (van het atrium) van zulk een myocard geteekend. Men ziet onder de fibrillen drie celkernen doorschemeren, doch geen spoor van celgrenzen is te ontdekken. Het verloop van de fibrillen is nu meer onregelmatig in verschillende richting. Dit hangt samen met den ongelijken groei van het hart in verschillende richtingen. Het hart heeft nu niet meer de gedaante van een enkelvoudige buis, cylindrisch op doorsnede, doch vertoont

[1]) Een eigelijk pericard als omhulling van het myocard, zooals het zich bij salmoniden in latere ontwikkelingsperioden vormt, is hier nog niet ontwikkeld. Het hart ligt volkomen vrij in de pericardiaalholte.

reeds de differentiatie in sinus venosus, atrium en ventrikel. Met de toename in grootte van de verschillende gedeelten van het hart gaat deze omvorming van de fibrillenbundels hand in hand.

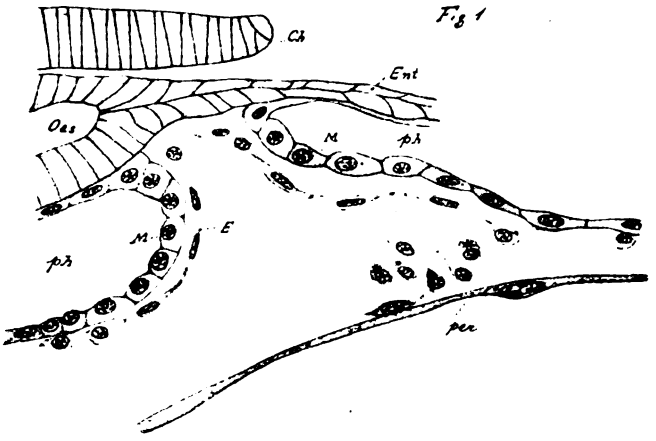
Zooals uit de teekening blijkt, is nu aan de hartspierfibrillen een duidelijke dwarse streeping opgetreden. Vermeld dient echter te worden, dat het begin van het functioneeren van het hart, van de rhythmische peristaltische contracties samenvalt met de boven beschreven vorming der homogene fibrillen. De differentiatie in isotrope en anisotrope schijven volgt eerst veel later en hangt niet samen met de contractibiliteit en de rhythmische contractie van de fibrillen.

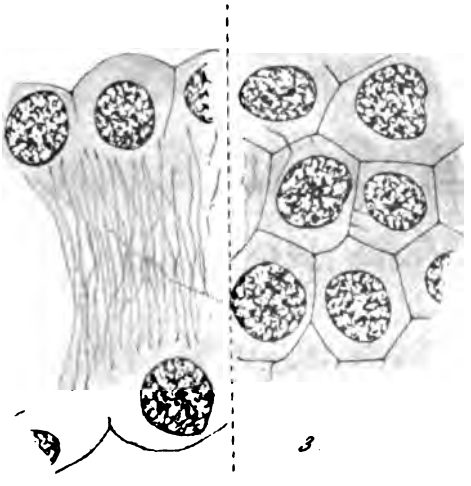
De hartwand vormt hier (het laatste stadium dat bij de muraenoiden-embryonen bestudeerd kan worden, daar de larven niet verder dan tot aan de kritische periode kunnen worden in het leven gehouden) nog een eenvoudig vlies. De voor het volwassen hart zoo karakteristieke spierstrengen en balken zijn hier nog niet voorhanden. Ter aanvulling geef ik derhalve in fig. 6 het beeld van eene doorsnede door het myocard van een oudere larve van salmo fario van 22 mM. lengte, waar deze sponsachtige bouw van den ventrikel reeds is tot stand gekomen. De spierfibrillen, meestal tot bundels verbonden, zijn aan met ijzerhaematoxyline gekleurde praeparaten over een groote uitgestrektheid te vervolgen, langs verschillende myocardkernen heen. Van celgrenzen ook hier geen spoor. Evenmin van „Schaltstücke."

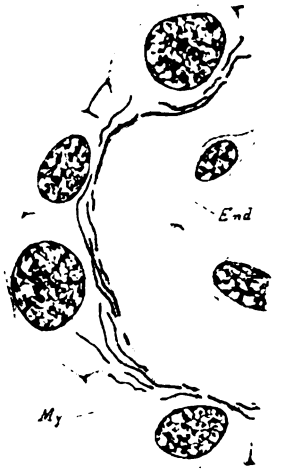
Wij komen dus tot de conclusie, dat ook bij de teleostei in het myocard bij de vorming van de functioneerende elementen, de myofibrillen, de grenzen van de cellen verloren gaan en een syncytium gevormd wordt; dat dit verloren gaan der celgrenzen oorspronkelijk slechts daar te constateeren is, waar zich in de cellen de fibrillen vormen, en dat het chronologisch met het eerste optreden der myofibrillen samenvalt. Waar nu bij de lagere vertebraten, zoowel als bij de hoogere, het ontstaan van dit syncytium en de continuiteit van de myofibrillen over grootere uitgestrektheden is aangetoond, daar verkrijgt de hypothese van HEIDENHAIN, dat ook bij de volwassen zoogdieren in het myocard de tot nu toe als celgrenzen opgevatte „Schaltstücke" (Kittlinien), die niet bij de lagere dieren te vinden zijn en bij de zoogdieren eerst in naar verhouding late embryologische stadiën optreden, niets met celgrenzen te doen hebben, een grootere mate van waarschijnlijkheid. Dat dit voor de physiologie van de hartspier, voor het geleiden van den prikkel door de hartspier van groot belang is, behoeft geen betoog.

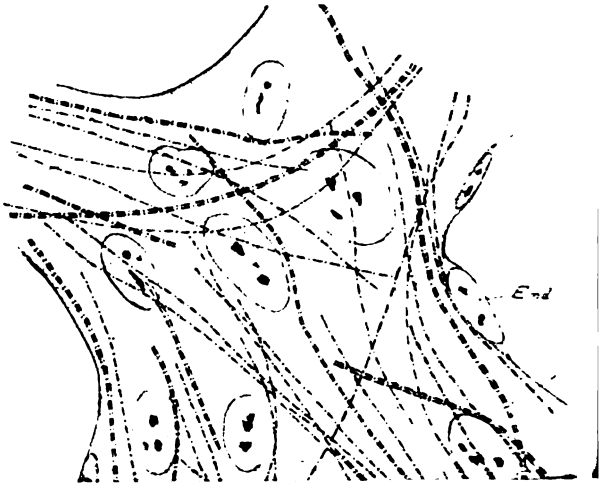
Wat de functie der „Schaltstücke" is, zal nog door verder onderzoek moeten worden uitgemaakt. Hiervoor zal men, zooals reeds door

J. BOEKE. „Over de ontwikkeling van het myocard bij Teleostei."









GODLEWSKI werd aangegeven, de *latere* ontwikkelingsstadiën van zoogdieren onder aanwending van de nieuwere histologische kleuringsmethoden moeten onderzoeken; men zal daarbij ook moeten nagaan, hoe de spierbruggen tusschen de verschillende afdeelingen van de hartspier zich in dit opzicht verhouden, en hoe het verloop der neurofibrillen langs de spierfibrillen en ten opzichte van de „Schaltstücke" is.

Helder, September 1903.

VERKLARING DER PLAAT.

Fig. 1. Lengtedoorsnede door het hart van een embryo van Mur. N⁰ 1 met 38 paar oersegmenten. ph = pericardiaalholte. m = myocard. e = endocard. per = periblast. ent = entoderm. ch = chorda. oes = oesophagus (kieuwengang). Vergr. = 240.

Fig. 2. twee cellen van het myocard van een embryo van Mur. N⁰. 1 met 44 paar oersegmenten in lengtedoorsnede; sublimaat-formol. ijzerhaematoxyline en eosine. Vergr. = 800.

Fig. 3. idem, tangentiaal aangesneden. Vergr. = 800.

Fig. 4. dwarse doorsnede van het hart van een iets ouder stadium van Mur. N⁰ 1.

Fig. 5. tangentieele doorsnede van den atriumwand van een larve van Mur. N⁰. 1 met bijna geresorbeerden dooierzak.

Fig. 6. doorsnede van den ventrikelwand van een larve van salmo fario van 22 mM. lengte. IJzerhaematoxyline en eosine. Vergr. = 800.

Sterrenkunde. — De heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt aan: „*Onderzoek omtrent de fouten der maanstafels van* HANSEN—NEWCOMB in de jaren 1895—1902." 2e Mededeeling.

14. Nadat mijne voorgaande mededeeling onder bovenstaanden titel in het Zittingsverslag der Akademie van 27 Juni ll. opgenomen was, is ook omtrent het soortgelijke onderzoek dat te Greenwich ondernomen was een eerste bericht bekend gemaakt. De heer P. H. COWELL die dit onderzoek had uitgevoerd heeft daarvan eene korte mededeeling gedaan in „*The Observatory*" van September 1903 in een opstel onder den titel „*Analysis of the errors of the moon*", hetgeen hij de vriendelijkheid had mij reeds voor de uitgaaf toe te zenden.

De heer COWELL gebruikte voor zijn onderzoek de rechte-klimmingswaarnemingen van het tijdvak 1883—1898 en zijne behandelingswijze komt in hoofdzaak overeen met die van NEWCOMB's „*Investigation*" welke ook door mij gevolgd was. In de tweede plaats vergeleek hij zijne empirische resulaten met die eener zoo volledig mogelijke theoretische berekening.

Dit laatste gedeelte nu van COWELL's opstel heeft mij er opmerkzaam op gemaakt dat de theoretische formules die ik zelf ter vergelijking gebruikt had onvolledig waren. Ik had nl. over het hoofd gezien dat RADAU in zijne belangrijke „*Recherches concernant les inégalités planétaires du mouvement de la lune*" [1]), nevens de „Evectie door Jupiter", nog eenige andere storingstermen van nagenoeg maandelijksche periode met merkbare coëfficienten gevonden had. Evenmin had ik in aanmerking genomen dat, volgens de nauwkeurige door HILL naar DELAUNAY's methode uitgevoerde berekening van de storingstermen welke uit de ellipticiteit der aarde voortvloeien [2]), aan de HANSEN'sche tafels nog een merkbaren correctieterm van nagenoeg maandelijksche periode toegevoegd moet worden.

Het is deze leemte in mijn voorgaand onderzoek die ik nu trachten wil zoo goed mogelijk aan te vullen. Overigens was mijn werk van den aanvang af met een beperkt doel ondernomen en er zou voor zijne voortzetting te minder reden bestaan, nu de heer COWELL het voornemen heeft met het zijne voort te gaan en zijn belangrijk onderzoek ook over andere tijdvakken uit te breiden.

15. De voornaamste termen van nagenoeg maandelijksche periode welke volgens RADAU en HILL nog aan de ware lengten volgens de HANSEN'sche tafels moeten toegevoegd worden (drie storingstermen volgens RADAU en een vierde die het verschil uitdrukt tusschen de storingen door de ellipticiteit der aarde volgens HILL en volgens HANSEN) zijn;

$$-\ 0''.68\ \sin\,(g + 2\,\pi + 3\,V - 5\,E)\ \ldots\ldots\ (\mathrm{I})$$
$$-\ 0.88\ \sin\,(g + 2\,\pi - 2\,J)\ \ldots\ldots\ (\mathrm{II})$$
$$+\ 0.32\ \sin\,(g + 2\,\pi - 3\,J + 7^\circ)\ \ldots\ldots\ (\mathrm{III})$$
$$+\ 0.45\ \sin\,\theta\ \cos\,g.\ \ldots\ldots\ (\mathrm{IV})$$

waarin V, E en J de middelbare lengten van Venus, Aarde en Jupiter voorstellen [3]).

---

[1]) *Annales de l'Observatoire de Paris. Mémoires* T. XXI.

[2]) G. W. HILL Determination of the inequalities of the moon's motion which are produced by the figure of the earth. *Astron. papers American Ephemeris and Naut. Alm.* Vol III. Part. II.

[3]) Vergel. ook COWELL l.c. COWELL neemt nog twee andere correctietermen onder zijne nummers **2** en **6** (Observ. p. 350) op; het schijnt mij echter twijfelachtig of hunne invoering genoegzaam gerechtvaardigd is.

Wat 2 betreft, zoo moet, als men den empirischen term van NEWCOMB van lange periode als eene ongelijkheid in de middelbare lengte beschouwt, evenals de 1e HANSEN'sche Venus-ongelijkheid, en dit schijnt nog het meest plausibel, ook de daarmede verbonden ongelijkheid van korte periode in de ware lengte aangenomen worden.

COWELL's correctie **6** vloeit voort uit het verwerpen van HANSEN's constante

De tweede term is de Jupiter-evectie wier hier volgens RADAU opgegeven coëfficient nagenoeg overeenstemt met die volgens HILL's berekening. Deze en de 4e term doen in de coëfficienten van $\sin g$ en $\cos g$ termen ontstaan van omstreeks 18-jarige periode (juiste perioden resp. 17.41 en 18.61 jaren), terwijl de perioden van $2\pi + 3V - 5E$ en van $2\pi - 3J + 7°$ resp. 9.74 en 37.25 jaren bedragen d. i. omstreeks de helft en het dubbele bedrag van eerstgenoemde.

De gezamenlijke invloed van de theoretische termen II en IV zal dus nagenoeg weergegeven moeten worden door NEWCOMB's en mijn empirischen term, wiens periode-lengte ik op 18.6 jaren bepaalde, en de beide andere termen kunnen op zijne bepaling slechts geringen invloed hebben. In een opzicht echter zal de gevolgde wijze van berekening onjuist zijn: ten onrechte werd aangenomen dat h' en k' zoowel hetzelfde argument als denzelfden coëfficient hadden.

Om nu na te gaan in hoeverre de verschillende theoretische termen door de waarnemingen bevestigd worden ging ik aldus te werk. Eensdeels werd nagegaan of de oorspronkelijk voor h en k bepaalde formules, waarbij de gelijkheid van argument en coëfficiënt nog niet ondersteld was, aanleiding geven tot het aannemen van den term IV. Anderdeels werd onderzocht of de vroeger gevonden verschillen tusschen de waargenomen en berekende h en k op het bestaan van de termen I en III wijzen. Hun invloed moet toch nagenoeg geheel in die verschillen zijn overgegaan.

De op pag. (140) 10 der 1e mededeeling afgeleide formules zijn, als men daarin 1876.0 als uitgangsepoche invoert en voor de jaarlijksche verandering van het argument de definitief gevonden waarde + 19°.35 aanneemt:

$$h = + 0''.45 - 1''.30 \sin [317°.1 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$
$$k = + 0''.26 + 1''.46 \cos [299°.3 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$

Neemt men nu aan dat het veranderlijke deel van k bestaan moet uit 1e een term in argument en coëfficiënt overeenkomende met het

---

breedtecorrectie — 1''.00. Nu schijnt echter een corrigeeren der breedten of declinaties volgens HANSEN met + 1''.00 a posteriori niet gerechtvaardigd.

Bij de vergelijking der te Greenwich in de jaren 1895 tot 1902 bepaalde declinaties vond ik als gemiddeld verschil Waarn.– Rek. — 0''.17, en dit wordt bij herleiding der waarnemingen op den Fundamentaal-catalogus van NEWCOMB + 0''.13. NEWCOMB vond (*Invest.* p. 33) Waarn. Greenwich — Tafeldeclinatie voor 1862 —73 gemiddeld + 0''.36. Aan de waarnemingen waren reeds constante correcties aangebracht en herleid ik ze nu, deze in aanmerking nemende op NEWC. F. C., dan vind ik Waarn. Rek. = — 0''.08. Het constante verschil is dus voor beide tijdvakken klein. (Zie ook nog hieronder paragraaf 18 laatste gedeelte.)

	Δ h		Δ k	
	W—R I	W—R II	W—R I	W—R II
1847.8	+0″91	+0″48	+0″97	+1″28
1848.9	+0.11	—0.24	—0.55	—0.13
1850.1	—0.03	—0.29	—0.78	—0.25
1851.2	—0.71	—0.83	—0.71	—0.13
1852.4	—0.69	—0.68	—1.38	—0.78
1853.5	—0 27	—0.15	—1.13	—0.54
1854.6	—0.20	+0.03	—1.10	—0 56
1855.8	—0.99	—0.66	+0.02	+0.43
1856.9	+0.11	+0.49	+1.01	+1.29
1858.1	—1.49	—1.11	—0.62	—0.52
1862 5	+0.68	+0.79	—0.10	—0.47
1863 5	+0.32	+0.33	+0.83	+0.45
1864.5	+0.05	—0.03	+0.60	+0.22
1865.5	+0.09	—0.07	—0.17	—0.52
1866.5	+0 49	+0.29	+0 57	+0.27
1867.5	—0.27	—0.52	+0.47	+0 26
1868.5	+0.60	+0.33	—0.37	—0.49
1869.5	+1.44	+1.16	—0.35	—0.41
1870.5	+0 77	+0.50	+0.01	+0.01
1871.5	+0.51	+0.26	+0.59	+0.64
1872.5	+0 65	+0.42	+0.47	+0.56
1873.5	+0.21	—0.01	+0.32	+0.41
1874.5	+0.16	—0.05	+0.28	+0.35
1895.5	—0.96	—0.55	—0.91	—0.84
1896.5	—0.17	+0.19	—0.43	—0.49
1897.5	+0.21	+0.51	+0.68	—0.09
1898.5	+0.64	+0.88	+0.48	+0.21
1899.5	—0.37	—0 22	+1.43	+1.10
1900.5	—0 77	—0.73	+0.07	—0.28
1901.5	—0.36	—0.41	—0.07	—0.44
1902.5	—0.05	—0.19	—0.10	—0.45

veranderlijke deel van h en 2e een term van den vorm IV, dan vindt men voor laatstgenoemden:

$$k_{IV} = + 1''.46 \cos [299°.3 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$
$$- 1''.30 \cos [317°.1 + 19°.35 (t - 1876.0)]$$
$$= + 0''.46 \sin [328° + 19°.35 (t - 1876.0)]$$

terwijl deze naar de theoretische berekening zijn moest:

$$k_{IV} = + 0''.45 \sin [357° + 19°.35 (t - 1876.0)]$$

wat, met het oog op de groote onzekerheid in het verschil tusschen de beide empirische termen, voldoende sluit [1]).

In de tweede plaats zullen wij nagaan of in de verschillen tusschen de waargenomen en de naar de formules van Med. I pag. (143) 13 onderaan berekende h en k de invloed der termen I en III te onderkennen valt. Ik wil daartoe eerst die verschillen zelven, die te voren ter plaatsbesparing weggelaten waren, hier doen volgen. Zij zijn in de voorgaande tabel (p. 384) opgenomen onder het opschrift $W-R\,I$. De beteekenis der kolom $W-R\,II$ zal later duidelijk worden.

De verschillen $W-R\,I$ zullen ons nu in de eerste plaats dienen om na te gaan wat de waarnemingen omtrent den term I leeren. Ik rangschikte ze dus naar de waarden van het argument $2\pi + 3$ V—5 E, en, de uitkomsten der 3 reeksen, wier middentallen eerst op nul herleid waren, onderling met de gewichten 1, 3 en 2 vereenigende, werden eindelijk voor Δh en voor Δk de volgende 10 normaalwaarden verkregen.

Arg.	Δh	Δk
319°	−0''.15	+0''.11
356	−0.34	+0.08
33	+0.29	−0.29
70	+0.83	−0.18
107	+0.08	+0.32
143	−0.21	+0.11
180	+0.04	−0.18
217	−0.02	+0.03
254	−0.28	+0.10
291	−0.44	−0.15

[1]) De overeenstemming in de argumenten zou verbeteren als het verschil tusschen de coëfficiënten 1''.46 en 1''.30 grooter was en de uitkomsten op pag. (143) 13 van Med. I wijzen ook op eene grootere waarde van dat verschil.

Hieruit werd gevonden:

$$\Delta h = + 0''.02 \cos (2\pi + 3\ V - 5\ E)$$
$$\Delta k = \quad 0''.00 \sin (2\pi + 3\ V - 5\ E)$$

terwijl naar de theoretische berekening beide coëfficienten $+ 0''.68$ zouden moeten zijn.

De term I schijnt dus door de hier onderzochte waarnemingen niet bevestigd te worden. Hierna zal nog blijken dat eene eenigszins gewijzigde berekening tot dezelfde uitkomst voerde. Misschien werkte in de beschouwde jaren een andere term zijn invloed tegen.

In de tweede plaats gaan wij na wat de $W - R\ I$ ons leeren omtrent den term III. Ik rangschikte de Δh en Δk dus nu naar de waarden van $2\pi - 3\ J + 7°$ en vond de volgende normaalwaarden die intusschen geen vollen omloop van het argument innemen.

Arg.	Δh	Δk
225°	+0″34	+0″36
255	+0.82	−0.03
285	+0.10	+0.29
315	−0.02	+0.20
345	+0.16	+0.67
15	−0.63	−0.24
45	−0.48	−0 74
75	−0.48	−0.96
105	+0.51	+0.21

Ik stelde deze waarden voor door uitdrukkingen:

$$\Delta h = a + b \cos (2\pi \quad 3\ J + 7°)$$
$$\Delta k = a' + b' \sin (2\pi - 3\ J + 7°)$$

en vond ten slotte:

$$b = - 0''.55$$
$$b' = - 0''.40$$

of uit de Δh en Δk samen:

$$b = b' = - 0''.46$$

terwijl beider theoretische waarde $- 0''.32$ is.

De empirische bepaling dezer coëfficienten is nog zeer onzeker; voor zoover de bewijskracht der gebruikte waarnemingen gaat, mogen wij zeggen dat zij den term III bevestigen.

De einduitkomst van ons onderzoek is dus dat de waarnemingen het bestaan van de storingstermen III en IV bevestigen, doch dat van den term I schijnen tegen te spreken.

16. Ik wenschte nu verder eene nieuwe bepaling van den hoofdterm der empirische ongelijkheid uit te voeren, na eerst de h en k verbeterd te hebben voor de ongelijkheden III en IV, waarvoor ik de theoretische waarden aannam.

Uit de aldus gecorrigeerde h en k, waarvan verder nog de constanten $h_c = +0''.55$ en $k_c = +0''.26$ werden afgetrokken [1]), werden dan vooreerst de waarden van N afgeleid. Deze volgen hieronder:

	N	$W-R$		N	$W-R$
1847.8	55°	−66°	1868.5	173°	+12°
1848.9	137	− 5	1869.5	211	+30
1850.1	155	−10	1870.5	213	+13
1851.2	152	−35	1871.5	245	+26
1852.4	175	−35	1872.5	262	+23
1853.5	207	−24	1873.5	273	+15
1854.6	227	−25	1874.5	290	+13
1855.8	314	+38	1895 5	333	+ 8
1856.9	320	+23	1896.5	327	−17
1858.1	47	+87	1897.5	343	−20
1862.5	35	−10	1898.5	349	−34
1863.5	47	−18	1899.5	31	−11
1864.5	80	− 4	1900.5	83	+22
1865.5	122	+19	1901.5	100	+19
1866.5	119	− 4	1902.5	116	+16
1867.5	120	−22			

Aan deze waarden dezelfde gewichten toekennend als vroeger, werden de volgende normaalwaarden verkregen:

[1]) Voor deze constanten worden gewijzigde waarden gevonden na het invoeren der ongelijkheid III. De verschillen tusschen de nu gebruikte waarden en die welke definitief gevonden werden, $+0''.43$ en $+0''.17$ zijn, tegenover de aanzienlijke systematische afwijkingen die nog steeds blijven bestaan, zonder aanbelang.

1852.6	$N = 200°.3$	Gew. 1	$W-R = -13°.7$
1868.5	168.7	3	$+ 7 .0$
1898.5	18.9	2	$- 3 .0$

en daaruit werd gevonden:

$$N = 306°.9 + 19°.36\,(t - 1876.0)$$

De jaarlijksche verandering van N naar de nieuwe formule is dus volkomen gelijk aan de vroeger gevonden waarde. De waarden van $W-R$ in bovenstaande tabel doen echter zien dat de systematische afwijkingen nog aanzienlijk blijven en de afwijkingen der normaal-waarden zijn zelfs iets grooter dan vroeger.

In de tweede plaats werd de coëfficiënt der ongelijkheid opnieuw bepaald. Ik deed dit niet door dezen voor ieder jaar onmiddellijk uit de verbeterde h en k af te leiden en dan het middental der afzonderlijke uitkomsten te nemen, waardoor eene stellig te groote waarde zou verkregen zijn, doch stelde alle verbeterde h en k voor door formules

$$h' = -\,a \sin N$$
$$k' = +\,a \cos N$$

voor N de berekende waarden nemende.

Zoo werd gevonden:

uit de h'	$a = +1''.23$
uit de k'	$= +1 .34$
uit beide samen	$a = +1 .28.$

De formules voor h' en k' worden dus:

$$h' = -\,1''.28 \sin [307° + 19°.4\,(t - 1876.0)]$$
$$k' = +\,1''.28 \cos [307° + 19°.4\,(t - 1876.0)]$$

terwijl uit de theoretisch berekende Jupiter-evectie volgen zou:

$$h_{II} = -\,0''.88 \sin [329° + 20°.68\,(t - 1876.0)]$$
$$k_{II} = +\,0''.88 \cos [329° + 20°.68\,(t - 1876.0)].$$

Het verschil tusschen de empirische en theoretische waarden is nog aanzienlijk; voor 1902 bedraagt het verschil in argument reeds 57°. Men wordt dus tot het besluit gedrongen dat hier nog een of meer andere ongelijkheden in het spel moeten zijn.

17. De naar de beide voorgaande paragrafen voor h en k verkregen uitdrukkingen zijn dus:

$$h = h_c + h' + h_{III}$$
$$k = k_c + k' + k_{III} + k_{IV}$$

Voor h_c en k_c wordt naar het gemiddelde van alle hier gebruikte waarnemingsjaren gevonden:

$$h_c = +\,0''.43$$
$$k_c = +\,0 .17$$

zoodat de volledige formules worden:

$$h = +0''.43 - 1''.28 \sin [307^\circ + 19^\circ.4(t - 1876.0)] - 0''.32 \cos (2\pi - 3J + 7^\circ)$$
$$k = +0''.17 + 1''.28 \cos [307^\circ + 19^\circ.4(t - 1876.0)] - 0''.32 \sin (2\pi - 3J + 7^\circ)$$
$$- 0''.45 \sin \Theta$$

of ook voor $2\pi - 3J + 7^\circ$ en voor Θ hunne waarden schrijvende en dan de termen k' en k_{IV} die dezelfde periode hebben vereenigende:

$$h = +0''.43 - 1''.28 \sin [307^\circ + 19^\circ.4 (t - 1876.0)]$$
$$- 0''.32 \cos [198^\circ - 9^\circ.67 (t - 1876.0)]$$
$$k = +0''.17 + 1''.65 \cos [297^\circ + 19^\circ.4 (t - 1876.0)]$$
$$- 0''.32 \sin [198^\circ - 9^\circ.67 (t - 1876.0)]$$

De naar deze formules berekende waarden noem ik Rek. II en het zijn de verschillen tusschen deze en de onmiddellijk uit de waarnemingen afgeleide h en k die als $W - R\ II$ hier boven nevens de $W - R\ I$ medegedeeld werden.

Ook de $W - R\ II$ vertoonen nog een duidelijk systematisch karakter; het aantal teeken-permanenties is slechts weinig verminderd. Toch is het middelbaar bedrag der afwijkingen merkbaar kleiner geworden.

Men vindt n.l.:

Midb. afw. v. Rek. I	in $h \pm 0''.62$	in $k \pm 0''.68$
Midb. afw. v. Rek. II	in $h \pm 0''.53$	in $k \pm 0''.57$

terwijl uit de 2e en 3e reeks alleen gevonden wordt:

Rek. I	in $h \pm 0''.57$	in $k \pm 0''.54$
Rek. II	in $h \pm 0''.50$	in $k \pm 0''.49$

Ik heb ten slotte nog de afwijkingen $W - R\ II$ gebruikt om nogmaals na te gaan of de waarnemingen eene ongelijkheid van 9.74 jarige periode verraden en liet nu de minder nauwkeurige eerste reeks buiten beschouwing. Ik vond, onmiddellijk de jaaruitkomsten gebruikende:

voor den term in h	$+ 0''.04 \cos (2\pi + 3V - 5E)$
voor den term in k	$+ 0''.08 \sin (2\pi + 3V - 5E)$

dus wederom onmerkbare coëfficienten, terwijl hunne theoretische waarde $+ 0''.68$ bedraagt.

18. Ik wil hier nog eene later uitgevoerde berekening omtrent de maansbreedten mededeelen.

Uit de berekening medegedeeld op pag. (147) 17 van Meded. I was gebleken dat vooral de waarden van b naar de vergelijking

$$\Delta\delta = a + b \sin u + c \cos u$$

eensdeels uit de jaren 1895—98, anderdeels uit 1899—1902 afgeleid in slechte onderlinge overeenstemming waren en dat in beide

4 jarige tijdvakken de $\Delta\delta$ duidelijk een systematisch verschillend verloop met u toonden.

Ik heb daarom nu ook nog oplossingen verricht naar de uitkomsten der afzonderlijke jaren. Het door NEWCOMB bewerkte tijdvak heb ik eveneens gesplitst, doch, wegens de geringere nauwkeurigheid van de door hem gebruikte declinatie-waarnemingen (waarom N. zelf geene splitsing had uitgevoerd), in onderdeelen van 2 of 3 jaren.

Zoo werden de navolgende waarden van a, b en c verkregen. Aan de c van 1895—1902 is de vroeger besproken verbetering reeds aangebracht.

	a	b	c
1862—64	−0″16	+0″62	+0″61
1865—66	+0.27	+0.27	+0.57
1867—68	−0.38	+0.02	+0.25
1869—70	−0.38	+0.50	+0.60
1871—72	−0.14	−0.13	−0.08
1873—74	−0.32	−0.65	+0.39
1895	+0.16	−0.76	+0.81
1896	−0.29	−0.17	+1.12
1897	−0.27	−0.07	+1.11
1898	+0.08	+0.15	+1.89
1899	+0.35	+0.79	+1.02
1900	+0.55	+0.45	+0.89
1901	+0.51	+0.50	+0.40
1902	+0.43	+0.78	+0.79

Hierbij kunnen nu nog gevoegd worden uitkomsten voor 1892 naar het onderzoek van FRANZ. Ik had te voren over het hoofd gezien dat FRANZ, behalve zijne eigen waarnemingen van den krater Mösting A, ook eene gelijktijdige waarnemingsreeks te Göttingen [1]) bewerkt had. Hij vond als waarschijnlijkste waarden uit het gezamenlijke materiaal (middentallen vormende uit zijne beide oplossingen voor iedere reeks):

$$\delta i = +\ 0''.46$$
$$i\delta\theta = +\ 0''.77$$
$$\delta\theta = +\ 8''.7$$

[1]) Astron. Nachr. Bd. 144, S. 177.

Deze waarden correspondeeren met

$$b = -0''.44 \qquad c + 0''.74.$$

Hiernaar schijnt het mogelijk dat in de b een periodieke term moet aangenomen worden. Iets naders laat zich daarvan nog niet zeggen, doch de hier medegedeelde grootheden zullen later in verband met die voor andere jaren verkregen tot duidelijkere uitkomsten kunnen voeren.

Ik wil daarbij nog opmerken dat, daar reeds binnen ieder jaar de waarnemingen vrij gelijkmatig verspreid zijn over den anomalistischen omloop, het niet in rekening brengen van den invloed der lengtecorrecties welke van g afhangen ook op de bepaling der b en c uit de afzonderlijke jaren geen merkbaren invloed kan gehad hebben. Daarentegen kan daaruit wel eene schijnbare periodiciteit in de a ontstaan zijn [1]).

De lengtecorrecties zijn van den vorm:

$$\delta l = s \sin (g + \chi)$$

waarin χ een langzaam veranderlijke hoek. De daaruit voortvloeiende declinatiecorrecties zijn in hoofdzaak:

$$\begin{aligned} \delta\delta &= 0.40 \cos l \times s \sin (g + \chi) \\ &= 0.20\, s \sin (2\, g + \pi + \chi) - 0.20\, s \sin (\pi - \chi) \end{aligned}$$

d. i. eensdeels nagenoeg halfmaandelijksche termen, anderdeels termen van lange periode die de a wijzigen.

Uit de voornaamste lengtecorrectie

$$\delta l = + 1''.28 \sin (g + N - 90°)$$

vloeit voort:

$$\delta\delta = - 0''.26 \sin (\pi - N + 90°)$$

welke term eene periode van 17 jaren heeft.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 88 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: *„Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. I. Over het calibreeren van manometer- en piëzometerbuizen."*

§ 1. Met het oog op onderzoekingen betreffende isothermen, condensatie- en kritische verschijnselen van mengsels van koolzuur en zuurstof, waarvan ik de uitkomsten in eene volgende mededeeling hoop te geven, zijn door mij eene manometer- en eene piëzometerbuis zorgvuldig gecalibreerd. De uitkomsten dezer calibraties zijn bewerkt met

[1]) De a uit beide reeksen afgeleid zijn niet onmiddellijk vergelijkbaar. Zie ook de noot op pag. 383.

behulp van eene methode, waarop Prof. KAMERLINGH ONNES mijne aandacht vestigde. Volgens die methode wordt de doorsnede van de buis voorgesteld door eenige termen van eene reeks van FOURIER, waarvan de coëfficienten uit de waarnemingen bepaald worden. Men gaat zoo uit van eene continuë voorstelling van die doorsnede, in tegenstelling met de sprongsgewijze veranderingen die men moet aannemen als men uit de lengte van de kwikkolom op verschillende plaatsen gemiddelde doorsneden afleidt, en deze als doorsneden op de plaats van het midden der kolom aanziet. Het volgende kan dienen om te beoordeelen wat met deze methode bereikt kan worden [1]).

§ 2. De manometerbuis was geconstrueerd volgens het model beschreven in Meded. N°. 50 van het Nat. Lab. te Leiden [2]), met dit onderscheid, dat met het oog op de hoogere drukken op het gedeelte b_3 [3]) een ring was geblazen, om het schuiven van de buis door de kit, waardoor het dunwandige gedeelte a_3 tegen het staal van den overpijp zou gedrukt worden, te voorkomen, terwijl het buisje h_3 is gebogen in de lengterichting der buis, zooals beschreven en met hetzelfde doel als in Meded. N°. 69, Zittingsversl. Maart 1901, p. 672. De 50 cm. lange, in mm. verdeelde steel (c_3 van fig. 4 aldaar) had een inwendigen diameter van 0.83 mm., een uitwendigen van 6 mm., het reservoir a_3 een inhoud van ± 25 cm³, het verwijde gedeelte d_3 boven had een inwendigen diameter van 2.6 mm., een uitwendigen van 9 mm. en was zoo lang genomen dat de manometer, met waterstof gevuld, zou kunnen aanwijzen drukkingen van ± 60 tot ± 190 atmosferen. De proefbuis tot het onderzoek der mengsels had boven een oorspronkelijk 50 cm. lang, in mm. verdeeld, cylindrisch gedeelte, waarvan de inwendige diameter ± 2,6 mm., de uitwendige ± 7 mm. was.

De verhouding der doorsneden van de verdeelde gedeelten van manometer- en proefbuis op verschillende plaatsen werd bepaald door een kwikkolom van ongeveer 10 cm. lengte telkens 5 cm. te verschuiven en de lengte te meten. De manometerbuis werd daartoe horizontaal gelegd en de plaats der uiteinden met een loupe afgelezen. Parallaxis werd hierbij vermeden door te zorgen, dat men de dichtstbijzijnde deelstreep op het glas zag samenvallen met het beeld ervan op het kwik. Bij de wijdere proefbuis kon deze methode niet

---

[1]) Met het oog daarop dat met deze buizen waarnemingen zijn verricht die het onderwerp zullen uitmaken van volgende mededeelingen wordt hier eenvoudigheidshalve behalve gegevens over steelcalibratie het een en ander over het verkrijgen der verdere gegevens betreffende die buizen reeds thans vermeld.

[2]) Zittingsversl. Juni 1899.

[3]) Zie Plaat I, fig. 4 aldaar.

worden aangewend door de vormverandering van de kwikoppervlakken aan de uiteinden der kolom tengevolge van de zwaartekracht. De proefbuis werd daarom voorzien van een glazen kraan, waaraan weer was gezet een nauwe glazen capillair, waaruit de lucht onder den overdruk van 10 cm. kwik slechts langzaam ontweek. De buis werd nu verticaal gezet nadat er een kwikkolom van genoemde lengte was ingebracht. Deze kon nu gemakkelijk telkens 5 cm. worden verplaatst en de stand der uiteinden worden afgelezen.

Daarna werd in de buis een langere kwikkolom gebracht om uit het gewicht hiervan de gemiddelde doorsnede te kunnen berekenen. Door kwikweging werd verder de doorsnede van het bovengenoemde buisje onder het groote reservoir, evenals het volume van het reservoir bepaald.

§ 3. Als voorbeeld van den gang der calibraties en de berekeningen zal ik hier mededeelen de gegevens betreffende den manometer. De verdeelde buis is tweemaal gecalibreerd, in 1901 (*A*) en in 1902 (*B*). Ik deel hier mede de gegevens en berekeningen betreffende de calibratie *B*. De calibratie *A* is geheel op dezelfde wijze bewerkt; de uitkomsten hiervan zullen aan 't eind opgegeven en met die van *B* vergeleken worden. Tabel I geeft de resultaten der calibraties met de kwikkolom, en wel bevat de kolom *M* de middens, *L* de lengte van den kwikdraad, Δ het verschil van de gemiddelde lengte. De temperatuur kon geacht worden constant te zijn gebleven.

Tabel II bevat de gegevens voor de bepaling van de gemiddelde doorsnede van den verdeelden steel en den inhoud van het gedeelte d_3.

TABEL I.

M	*L*	Δ
6.90	11.40	+0.11
9.96[5]	11.33	+0.04
14.98[5]	11.31	+0.02
19.89	11.30	+0.01
24.76	11.30	+0.01
30.08[5]	11.31	+0.02
35.02[5]	11.25	−0.04
39.90	11.20	−0.09
44.22	11.18	−0.11
gemiddeld: 11.29		

TABEL II.

Uitein den kwikkolom:

1ste stand:	3.79[3]	49.98[5]		temp. 20.7
2de »	30.35	in verdeelden steel,...	9.25 mm. boven 't merk van den dunnen cappillair e_3:	» 20.65
3de »	2.80	49.00		» 20.6

Gewicht van het kwik (in vacuo): 3.3777 Gr.

Berekening:

Zij s de doorsnede van de buis op een willekeurige plaats, aangegeven door den loopenden coördinaat x (gaande van 0 tot 50). We kunnen stellen:

$$s = s_n + d$$

waarin s_n is eene zekere, normale doorsnede.

Het volume tusschen 2 deelstrepen p en q zal dan zijn:

$$V_p^q = \int_p^q s\,dx = \int_p^q (s_n + d)\,dx = s_n(q - p) + \int_p^q d\,.\,dx \quad . \quad . \quad (1)$$

De lengte van de kwikkolom:

$$q - p = m + \Delta$$

als $m =$ de gemiddelde lengte (zie tabel I). Stelt V_k voor het volume van de kwikkolom, dan is dus:

$$V_k = s_n\,m + s_n\,\Delta + \int_p^q d\,.\,dx.$$

We kunnen s_n zoodanig kiezen, dat:

$$m\,s_n = V_k,$$

dan is:

$$\Delta = -\frac{1}{s_n}\int_p^q d\,.\,dx = -\int_p^q d'\,.\,dx$$

als $d' = \frac{d}{s_n}$. Kende men de vorm van de functie d', dan zou men uit tabel I een aantal vergelijkingen kunnen opstellen ter bepaling van de daarin voorkomende coëfficienten. Nu is de vorm van die functie niet bekend, doch d' moet voor x tusschen o en l zijn voor te stellen door eene FOURIER'sche reeks. Men kan zich nu afvragen of het misschien mogelijk is binnen de grenzen van de nauwkeurigheid door de waarnemingen gegeven, d' voor te stellen door eenige termen van eene reeks van FOURIER. Ik heb daartoe gesteld:

$$d' = a'_1 \cos\frac{\pi x}{l} + a'_2 \cos\frac{2\pi x}{l} + a'_3 \cos\frac{3\pi x}{l},$$

waarin l is de lengte van de buis.

De term a'_0 is weggelaten daar van te voren, in verband daarmede

dat Δ voorstelt het verschil van de lengte van de kwikkolom met de gemiddelde lengte, te vermoeden was, dat deze klein zou worden.

Voor $-\Delta = \int_p^q d' \,.\, dv$ vindt men dan, bedenkende dat $q-p=m+\Delta$, waar Δ klein kan gesteld worden:

$$\left.\begin{aligned} -\Delta = a'_1 &\left\{\frac{2l}{\pi} \sin\frac{\pi}{2l} m + \Delta \cos\frac{\pi}{2l} m\right\} \cos\frac{\pi}{l}\frac{q+p}{2} \\ + a'_2 &\left\{\frac{l}{\pi} \sin\frac{\pi}{l} m + \Delta \cos\frac{\pi}{l} m\right\} \cos\frac{2\pi}{l}\frac{q+p}{2} \\ + a'_3 &\left\{\frac{2l}{3\pi} \sin\frac{3\pi}{2l} m + \Delta \cos\frac{3\pi}{2l} m\right\} \cos\frac{3\pi}{l}\frac{q+p}{2}. \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (2)$$

Voor het beschouwde geval was $l = 50$, $m = 11.29$, zoodat, als we évenals in tabel I stellen $\frac{q+p}{2} = M$:

$$\left.\begin{aligned} -\Delta = a'_1 &\left\{11.05 + 0.94\,\Delta\right\} \cos\frac{\pi}{l} M \\ + a'_2 &\left\{10.37 + 0.76\,\Delta\right\} \cos\frac{2\pi}{l} M \\ + a'_3 &\left\{\;\;9.28 + 0.48\,\Delta\right\} \cos\frac{3\pi}{l} M. \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

De gegevens van tabel I leiden nu tot de vergelijkingen vereenigd in tabel III, en wel heb ik eerst uit tabel I afgeleid de waarden van L voor $M = 10$, 15 enz., daar dit in de berekeningen voordeel oplevert (de waarde L bij $M = 6.90$ is behouden, daar het me niet raadzaam scheen tot $M = 5$ te extrapoleeren).

TABEL III.				TABEL III*b*.
-0.11	$=$	$10.13\,a'_1 +$	$6.76\,a'_2 + 2.49\,a'_3$	$+ 5.14\,b'_5$
-0.04	$=$	$8.97\,a'_1 +$	$3.07\,a'_2 - 2.74\,a'_3$	$+ 0.00\,b'_5$
-0.02	$=$	$6.51\,a'_1 -$	$3.07\,a'_2 - 8.83\,a'_3$	$- 6.24\,b'_5$
-0.01	$=$	$3.26\,a'_1 -$	$8.40\,a'_2 - 7.51\,a'_3$	$+ 0.00\,b'_5$
-0.01	$=$	$0.00\,a'_1 -$	$10.38\,a'_2 + 0.00\,a'_3$	$+ 6.24\,b'_5$
-0.02	$=$	$-3.19\,a'_1 -$	$8.41\,a'_2 + 7.52\,a'_3$	$+ 0.00\,b'_5$
$+0.04$	$=$	$-6.47\,a'_1 -$	$3.05\,a'_2 + 8.81\,a'_3$	$- 6.25\,b'_5$
$+0.09$	$=$	$-8.88\,a'_1 +$	$3.04\,a'_2 + 2.73\,a'_3$	$+ 0.00\,b'_5$
$+0.11^5$	$=$	$-10.42\,a'_1 +$	$8.33\,a'_2 - 5.42\,a'_3$	$+ 6.26\,b'_5$

Met behulp van de methode der kleinste kwadraten [1]) vindt men de normaalvergelijkingen vereenigd in tabel IV.

TABEL IV.	TABEL IV*b*.
$475.8\ a'_1 - 17.92\ a'_2 - 130.65\ a'_3 + 3.8284 = 0$	$- 13.31\ b'_5$
$- 17.92\ a'_1 + 401.4\ a'_2 - 28.31\ a'_3 - 0.6606 = 0$	$- 60.33\ b'_5$
$- 130.65\ a'_1 - 28.31\ a'_2 + 319.0\ a'_3 + 0.0882 = 0$	$- 21.02\ b'_5$
$- 13.31\ a'_1 - 60.33\ a'_2 - 21.02\ a'_3 + 182.6\ b'_5 + 0.0331 = 0$	

Deze vergelijkingen leveren:

$$\left.\begin{aligned} a'_1 &= -\ 0.00908\ , \\ a'_2 &= \ 0.000964, \\ a'_3 &= -\ 0.00391\ . \end{aligned}\right\} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (4)$$

Men kan nu met behulp van de vergelijking (3) de waarden van Δ voor de verschillende waarden van M berekenen om te beoordeelen of ze genoegzaam met de door het experiment gegeven waarden overeenkomen. Daarbij kan men in het tweede lid aan Δ de waarden van tabel I toekennen, en dus de coëfficienten gebruiken die in tabel III zijn opgegeven, daar deze termen toch weinig invloed hebben op het resultaat. Het bleek nu dat het voordeel had aan de vergelijking (3) nog een vierden term toe te voegen, en wel eenen, die den factor $sin\ \frac{5\pi}{l}\ M$ zou bevatten. Bij de bewerking van de calibratie A was ik onafhankelijk hiervan reeds tot hetzelfde besluit gekomen. Ik stelde dus:

$$d' = a'_1\ cos\ \frac{\pi x}{l} + a'_2\ cos\ \frac{2\pi x}{l} + a'_3\ cos\ \frac{3\pi x}{l} + b'_5\ sin\ \frac{5\pi x}{l}\ , \ . \quad . \quad (5)$$

zoodat aan het tweede lid van (2) moest worden toegevoegd:

$$+\ b'_5 \left\{ \frac{2l}{5\pi}\ sin\ \frac{5\pi}{2l}\ m + \Delta\ cos\ \frac{5\pi}{2l}\ m \right\} sin\ \frac{5\pi}{l}\ \frac{p+q}{2} \quad . \ . \ . \quad (2b)$$

en aan het tweede lid van (3):

[1]) Hoewel elk van de vergelijkingen (3) bevat 2 grootheden die aan de waarneming ontleend zijn, heb ik hier de methode beschreven in Supplement No. 4 bij de Mededeelingen uit het Nat. Lab. te Leiden, Zitt. Versl. Juni 1902, p. 14 betreffende reductie van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan ééne gemeten grootheid bevatten, niet toegepast, daar M vergeleken met Δ als nauwkeurig bekend kan verondersteld worden.

$$+ b'_5 \left\{ 6.24 - 0.20\,\Delta \right\} \sin \frac{5\pi}{l} M. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

Aan de vergelijkingen van tabel III moesten worden toegevoegd de termen vereenigd in tabel III*b*, bij die van tabel IV aan de eerste leden de termen gegeven in tabel IV*b*, benevens de daar gegeven vierde vergelijking. Deze vergelijkingen leverden nu:

$$\left.\begin{aligned} a'_1 &= -\ 0.00915 \\ a'_2 &= \ 0.000796 \\ a'_3 &= -\ 0.00402 \\ b'_5 &= -\ 0.001048 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Hiermede zijn nu uit de vergelijking (3) met den supplementterm (3_b) berekend voor de verschillende waarden van M, de waarden voor Δ. De uitkomsten zijn vermeld in tabel V in de kolom Δ_r, terwijl Δ_w aangeeft de waargenomen waarden, en de laatste kolom de verschillen bevat. Men vindt hieruit voor de waarschijnlijke afwijking: 0.009, wat met het oog op de nauwkeurigheid toe te laten is, zoodat de vergelijking (5) met de coëfficienten (6) onze waarnemingen goed voorstelt.

TABEL V.

M	Δ_r	Δ_w	$\Delta_r - \Delta_w$
6.90	+ 0.103	+ 0.11	— 0.007
10	+ 0.069	+ 0.04	+ 0.029
15	+ 0.020	+ 0.02	0.000
20	+ 0.006	+ 0.01	— 0 004
25	+ 0 015	+ 0 01	+ 0.005
30	+ 0.007	+ 0.02	— 0.013
35	— 0.028	— 0.04	+ 0 012
40	— 0.073	— 0.09	+ 0 017
45	— 0.117	— 0.115	— 0.002

Uit vergelijking (1) volgt voor het volume tusschen de deelstrepen 0 en Q:

$$V_0^Q = s_n \left\{ Q + \int_0^Q d' \,.\, dx \right\} = s_n\, Q'$$

waar $\qquad Q' = Q + q$ en

$$q=\int_0^Q d'.dx=\frac{l}{\pi}\left[a'_1 \sin \pi \frac{Q}{l}+\frac{a'_2}{2}\sin 2\pi\frac{Q}{l}+\frac{a'_3}{3}\sin 3\pi\frac{Q}{l}+\frac{2b'_5}{5}\sin^2\frac{5\pi}{2}\frac{Q}{l}\right].$$

Tabel VI geeft voor de waarden voor Q van 0 tot 50 de aldus berekende waarden voor Q', de gereduceerde aflezingen. Met behulp van deze tabel kan de graad van onregelmatigheid van de buis beoordeeld worden.

TABEL VI.

Q	Q'	Q	Q'	Q	Q'
0	0.000	17	16.878	34	33.864
1	0.987^5	18	17.878	35	34.866
2	1.975	19	18.878	36	35.869
3	2.932	20	19.878	37	36.872^5
4	3.950	21	20.877	38	37.877
5	4.938	22	21.877	39	38.882
6	5 927	23	22 875^5	40	39.888
7	6.917	24	23.874	41	40.895
8	7.908	25	24.872	42	41.903
9	8.900	26	25.870^5	43	42.911
10	9.893	27	26.868	44	43.920^5
11	10.888	28	27.867	45	44.931
12	11.884	29	28.865	46	45.942
13	12.881	30	29.864	47	46.954
14	13.879	31	30.863	48	47.966
15	14.878	32	31.863	49	48.980
16	15.878	33	32.863	50	49.993

De gegevens van tabel II stellen nu in staat de normale doorsnede s_n te bepalen. Met behulp van de tabel VI vindt men voor de gereduceerde lengte van de kwikkolom bij 20.6° de waarden:

46.232 cm.
46.215 cm.

gemiddeld: 46.223^5 cm.

Daaruit vindt men bij 20°: $s_n = 0.0053948$ cm^2.

Verder kan men uit de gegevens van tabel II berekenen het

volume van het verwijde gedeelte d_3 (fig. 4 van Meded. N°. 50).

De diameter van de capillair e_3 was gemeten met een microscoop door vergelijking met eene fijne verdeeling op glas met behulp van een oculairmicrometer. De doorsnede bedraagt: 0.000301 cm². Men vindt dan voor den inhoud van het gedeelte d_3, tusschen de streep 50 op den verdeelden steel en het merk op den capillair, bij 20 : 0.14239 cm³.

Uit tabel VI kan men nu berekenen, gebruik makende van de gevonden waarde voor $s_{..}$, de volumina V_0^Q tusschen de deelstreep 0 en de deelstreep Q, en daarna, gebruikende het gevonden volume voor het verwijde gedeelte boven, de volumina van af deelstreep Q tot aan het merk op den nauwen capillair.

De calibratie A is geheel op dezelfde wijze geschied en bewerkt. De uitkomsten van beide zijn vereenigd in eene tabel, die voor elke centimeterdeelstreep Q van 0 tot 50 aangeeft het volume. Tabel VII vormt een uittreksel van die tabel.

TABEL VII.

Q	V_A	V_B	% verschil.
0	0.41161	0.41209	0.11
5	0.38487	0.38545	0.15
10	0.35800	0.35872	0.20
15	0.33125	0.33183	0.17
20	0.30441	0.30485	0.14
25	0.27731	0.27791	0.22
30	0.25028	0.25098	0.28
35	0.22357	0.22400	0.19
40	0.19673	0.19690	0.09
45	0.16938	0.16970	0.19
50	0.14189	0.14239	0.35

Kolom V_A bevat de volumina van af het merk op den nauwen capillair tot aan den deelstreep Q, bij 20°, zooals die volgen uit de calibratie A, V_B zooals die volgen uit de calibratie B. De laatste kolom bevat de procentische verschillen. Het middelbare procentische verschil tusschen V_A en V_B in de volledige tabel bedraagt 0.19 %, voor het gedeelte van 0 tot en met 41, dat in de volgende waarnemingen alleen gebruikt is, 0,17 %. Deze overeenstemming is voor

ons doel voldoende. Uit het steeds positief zijn van $V_B - V_A$ volgt, dat de nauwkeurigheid te vergrooten zou zijn door meerdere bepalingen van s_n en van het volume in het verwijde gedeelte boven. Hierop hoop ik in een volgende mededeeling terug te komen.

§ 4. Ter bepaling van den inhoud van het reservoir a_3 met b_3 (zie fig. 4 l. c.), en tevens van de doorsnede van het gedeelte f_3 werd de manometerbuis, die aan het uiteinde e_3 met een kraan met fijne punt was voorzien, aan de kwikluchtpomp leeggezogen en daarna in omgekeerden stand gevuld met kwik, totdat het kwik stond boven in f_3 (in de teekening onder). Daarna werd tweemaal eene hoeveelheid kwik afgetapt en gewogen ter bepaling van de doorsnede van f_3 op verschillende plaatsen. De stand van het kwik in de buis werd met een kathetometer afgelezen. Daarna werd zooveel kwik afgetapt, dat het kwik nog stond tot in den verdeelden steel c_3, en dit gewogen. Dit diende tot het bepalen van den inhoud van a_3+b_3. De volgende resultaten zijn hierbij verkregen: Het gedeelte f_3 is verdeeld in millimeters, de centimeterstrepen gemerkt van 0 tot en met 6, waarbij de 0 is het dichtst bij a_3.

Het bleek dat men de doorsnede niet standvastig mocht stellen; ik heb gesteld

$$s = s_0 \left\{ 1 + ax \right\}$$

en vond

$$a = 0.0058 \quad , \quad s_0 = 0.3564 \text{ (cm}^2\text{)}$$

zoodat:

$$V_0 Q = 0.3564 \left\{ 1 + 0.0029\, Q \right\} Q.$$

Tabel VIII geeft de volumina vanaf de deelstreep 0 tot aan de deelstreep Q bij 20°.

TABEL VIII.

Q	$V_0 Q$
1	0.3574
2	0.7169
3	1.0785
4	1.4421
5	1.8078
6	2.1756

Hierbij werd voor de berekening van de inhouden der menisci gebruik gemaakt van de door SCHALKWIJK gegeven tabel in Meded. N°. 67 [1]). Voor het volume tusschen de streep 0 op f_3 en de streep 0 op c_3 werd gevonden bij 20°: 25.021 cm³.

Bij de calibratie van eene proefbuis zal men in het algemeen moeten rekening houden met een electromagnetischen roerder bestaande uit een weekijzeren staafje, in glas. Dit bestond in mijn geval uit een cylindrisch gedeelte met aan de uiteinden twee bolletjes. De diameters werden gemeten met eene micrometerschroef, de lengte met een stangpasser. De proefbuis moest telkens voor de vulling met een nieuwe hoeveelheid gas aan den top opengemaakt worden om te kunnen gereinigd worden. Aansmelting van een dunnen capillair als bij de manometerbuis was met het oog op het inbrengen van den roerder niet mogelijk. De roerder kon ook niet van te voren ingebracht worden, daar dit bij de reiniging en vooral bij de calibratie met kwik zou hinderen. De inhoud van het topgedeelte werd telkens na de metingen bepaald door zooveel van den top af te snijden dat er op dat stuk nog ten minste één streep goed zichtbaar was (de bovenste strepen over een lengte van ongeveer 5 mm. waren bij het dichtsmelten versmolten). De breuk werd vlak afgeslepen, het stukje, na gereinigd en gedroogd te zijn, geheel gevuld met kwik en het overtollige kwik met behulp van een goed gereinigd vlak glasplaatje door schuiven over het vlak geslepen uiteinde verwijderd. Het kwik werd gewogen, de stand van het geslepen eindvlak ten opzichte van de strepen van de buis met een kathetometer bepaald en daaruit het volume van het topgedeelte berekend.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Mededeeling N°. 88 (vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: *„Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur II. Over het bereiden der mengsels en de samendrukbaarheid bij kleine dichtheden."*

§ 1. In deze mededeeling zullen worden beschreven de bereiding der mengsels van nauwkeurig bekende mengverhouding in den mengtoestel beschreven door KAMERLINGH ONNES en HYNDMAN, de bepaling van de samendrukbaarheid van koolzuur en een paar mengsels van koolzuur en zuurstof bij gewone drukkingen, benevens de uitkomsten hiervan.

---

[1]) Zittingsversl. Febr. 1901, p. 519.

§ 2. *De stoffen.* Het koolzuur werd door mij verkregen volgens de methode die in het Natuurkundig Laboratorium te Leiden gebruikelijk is[1]) en die met de intusschen aangebrachte verbeteringen zal beschreven worden in eene mededeeling omtrent hulpmiddelen en methoden in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium.

De zuiverheid van het zoo verkregen CO_2 blijkt daaruit dat de drukvermeerdering bij de condensatie bij 25.5° niet meer bedroeg dan 0.07 atmosfeer.

De zuurstof werd bereid uit kaliumpermanganaat op de wijze als beschreven in Meded. N°. 78, Zittingsversl. Maart 1902, p. 816.

§ 3. *Het bereiden der mengsels, het bepalen van de mengverhouding en de samendrukbaarheid der mengsels bij gewone drukken.*

Tot het bereiden der mengsels stond tot mijne beschikking de toestel, beschreven in Meded. N°. 84, Zittingsversl. Maart 1903, § 21. Daar aldaar de bewerkingen noodig tot het bereiden van een mengsel met nauwkeurig bekende mengverhouding beschreven zijn, behoef ik hier niet daarop in te gaan. Vermelding verdient alleen dat de toestel door kraan r_2 (zie plaat II aldaar) in verbinding stond met den zuurstofontwikkelaar, door kraan r_3 met het koolzuurbusje, waarvoor nog een droogbuis met P_2O_5, en tevens met de te vullen proefbuis. Nadat het mengsel bereid was, heb ik in den volumenometer E de afwijking van de wet van BOYLE onderzocht, om de volumina van mijn mengsel bij hoogere drukken, te kunnen uitdrukken in het theoretisch normaalvolume. Hoewel voor mijn onderzoek eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{1000}$ voldoende zou geweest zijn, heb ik gemeend, daar de kennis van de afwijkingen van de wet van BOYLE bij gewone drukkingen op zichzelf van belang is, en de toestel gemakkelijk eene grootere nauwkeurigheid toelaat, iets verder te kunnen gaan. Wanneer men alle voorzorgen in acht neemt zou eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{10000}$ bereikt kunnen worden. Ik heb me evenwel met eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{5000}$ tevreden gesteld. Ter beoordeeling hiervan diene het volgende:

Volumemeting:

Om de nauwkeurigheid te beoordeelen zullen we rekenen te

---

[1]) Zie o. a. KUENEN, Arch. Néerl. t. XXVI, p. 3 en VERSCHAFFELT, Zittingsversl. Juni, '95, Comm. N°. 18, Leiden..

doen te hebben met eene hoeveelheid gas gemeten in den eersten grooten bol Eb_1 boven (zie l.c. plaat II, fig. 1). Hierin is de relatieve fout het grootst, de kleine bol Eb_2 boven wordt namelijk slechts voor hulpmetingen gebruikt. De gebruikte kathetometer leest zeker goed op 0.04 mm.; stel de fout 0.02 mm. Dit geeft met eene doorsnede van Eb_7, bedragende ongeveer 200 mm², eene fout van 4 mm², op 250 cm³: $\frac{1}{60000}$.

De hoogte van den kwikmeniscus bij eene aflezing in den volumenometer was gemiddeld 0.140 cm. Ik heb gesteld dat men het volume van den kwikmeniscus vindt door de doorsnede te vermenigvuldigen met $\frac{3}{4}$ van de hoogte. De gemiddelde hoogte ligt zeker tusschen de halve en de geheele hoogte (cf. SCHALKWIJK, Meded. N°. 67, Zittingsversl. Jan. 1901, p. 519), zoodat de fout zeker kleiner is dan $\frac{1}{4}$ van de hoogte, stel $\frac{1}{8}$. Dit geeft dus $\frac{1}{8} \times 1.40$ mm. $= 0.18$ mm., op het volume een fout van 36 mm³, of $\frac{1}{7000}$. Om eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{10000}$ te bereiken zou het noodig zijn een nader onderzoek in te stellen naar de volumina der kwikmenisci bij dezen straal (7.8 mm.), op de wijze als SCHALKWIJK dat l.c. gedaan heeft voor stralen van 0.5 tot 4 mm.

De volumeverandering door temperatuur kan nauwkeurig in rekening gebracht worden.

Volumeverandering door drukverschil binnen en buiten den volumenometer: Eene berekening toegepast op elken bol afzonderlijk, geeft, gebruik makende daarvan dat de wanddikte klein is ten opzichte van den straal:

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{3}{2} \frac{1-\mu}{E} \frac{(p_i - p_u) R}{d}$$

of voor ons geval: $E = 6500$ KG/mm², $\mu = \frac{1}{4}$ stellende, bij $R = 39$ mm, $d = 0.5$ mm.:

$$\frac{\delta V}{V} = 0.00000177 \, (p_i - p_u)$$

als p_i en p_u in centimeters kwik worden uitgedrukt; zoodat voor

$p_i - p_v = 56$ cm.: $\frac{dV}{V} = \frac{1}{10000}$. Eene correctie hiervoor wordt aangebracht, de onnauwkeurigheid van de correctie tengevolge van het niet nauwkeurig bekend zijn van den coëfficiënt kan dus buiten beschouwing blijven.

Het volume in Eb boven Eb_{82}, dat niet met kwik kon bepaald worden, kan zeker met voldoende nauwkeurigheid volumenometrisch bepaald worden, daar het aankomt op verhoudingen van veel grootere volumina.

Drukmeting:

Men zal zich in de meeste gevallen kunnen houden aan den regel het kwik in den volumenometer bij eene deelstreep in te stellen, zoodanig dat de druk van het gas daarboven niet kleiner is dan 0.5 atmosfeer. Voor eene drukmeting zijn noodig 4 kathetometer-aflezingen; stel de waarschijnlijke fout van het resultaat: $2 \times 0.02 = 0.04$ mm; dit is op 40 cm: $\frac{1}{10000}$. Alleen bij de volumenometrische bepaling van de verhouding van Eb_2 en wat er boven is, tot Eb_1 was de druk kleiner, doch die verhouding welke zooals gezegd is slechts als hulpgrootheid gebruikt wordt, behoeft niet zoo nauwkeurig bekend te zijn. Hetzelfde kan worden opgemerkt betreffende de meting van hetgeen van het eerste gas, nadat zooveel mogelijk in het mengvat F is overgebracht, in E is overgebleven.

Hoewel E nauwkeurig verticaal gesteld was, zoodat de kwikmeniscus zoowel in Eb_{82} als in Eb_3 met onveranderde lengte van den kathetometerkijker scherp kon worden gezien, bleek het dat de vensters Eh_6 niet precies verticaal stonden, doch alle in dezelfde richting daarvan afweken over een hoek die met behulp van een aanslagwaterpas geschat werd op 0.2°. Daar de vensters dus niet loodrecht staan op de vizierlijn van den kathetometerkijker, heeft hier breking plaats, die eene schijnbare verplaatsing van den kwikmeniscus tengevolge heeft van $d.i.\ \frac{n-1}{n}$ cm., als d is de afstand van den meniscus tot het venster, i de hoek van de normaal op het venster met den horizon, n de brekingsindex van water. Deze verplaatsing bedraagt in ons geval ($d = 8.6$ cm., $n = 1.33$) : 0.0075 cm. Dit geeft op $\frac{1}{2}$ atmosfeer een fout van $\frac{1}{5000}$. Daar men te doen heeft met verhoudingen van grootheden, aan elk waarvan eene correctie in denzelfden zin zou moeten worden aangebracht, is de fout in het resultaat kleiner. Indien grootere nauwkeurigheid gewenscht is, zal de hoek

van de vensters met den verticaal nauwkeuriger moeten bepaald worden, zoodat de correctie kan worden aangebracht. Voor ons doel bleek dit niet noodzakelijk.

Correctie wegens temperatuur van het kwik: Denkt men den druk 0.5 atmosfeer, en wel gemeten als het verschil van twee kwikkolommen van 76 en 38 cm. respectievelijk, dan moet men de temperatuur van de lange kolom kennen op 0.5° nauwkeurig, wil men eene nauwkeurigheid hebben van $\frac{1}{5000}$. Men moet aannemen dat dit mogelijk is als de kwikkolommen tegelijk met de thermometers in wol zijn ingepakt. Het verschil tusschen de aanwijzingen van den thermometer onder en boven bij den barometer *Bar.* bedroeg meestal niet meer dan 0.5°, zoodat men wel mag aannemen dat die fout in de kennis van de temperatuur niet veel grooter dan 0.25° zal geweest zijn. Voor het temperatuurverschil van het kwik in *M* en *E* wordt eene correctie aangebracht.

De capillaire depressies zijn in den volumenometer het grootst, en van de orde van bv. 0,07 mm. De onzekerheid hierin is zeker vrij wat kleiner dan de fouten tengevolge van het niet verticaal zijn der vensters.

Correcties wegens het hoogteverschil tusschen den meniscus in *Bar* onder, en in *M*, alsmede tot het herleiden van den druk onmiddellijk boven het kwik in *E* tot den gemiddelden druk in het gas daarboven, kunnen met voldoende nauwkeurigheid aangebracht worden.

Temperatuurmeting:

De temperatuur kan gedurende het verloop van eene bepaling (25 minuten) met behulp van een thermostaat volgens SCHALKWIJK [1]) zeker constant gehouden worden op 0.03°, terwijl bij genoegzame snelheid van doorstrooming van het water van constante temperatuur door *E*, de temperaturen onder en boven ook niet meer verschillen. De temperatuur werd afgelezen op een thermometer *Th* verbonden aan den roerder *Er*, die dus op verschillende hoogte kon geplaatst worden. De thermometer was verdeeld in 0.05°, zoodat 0.01° gemakkelijk afgelezen kon worden, en vergeleken met een standaardthermometer aan de Reichsanstalt gecontroleerd. Daar de fout in de temperatuurmeting derhalve geen 0.03° zal bedragen, is de nauwkeurigheid zeker $0.03 \times \frac{1}{300} = \frac{1}{10000}$.

---

[1]) Zie Meded. N°. 70, Zittingsversl. Mei 1901.

Er is een gedeelte van het volume (in de buisjes Ebg_1 en Ebg_2, die een inwendigen diameter hebben van 1.2 mm.) dat niet in den mantel is. Dat volume bedraagt iets minder dan 1 cm³. Voor de temperatuur hiervan, die gesteld wordt, gelijk aan de temperatuur van M, wordt eene correctie aangebracht. Neemt men, bij eene meting in den eersten bol Eb_1, aan dat in de temperatuur van dat gedeelte eene fout is van 5°, dan wordt de fout in de gemiddelde temperatuur van het geheel 0.02°, en komt dus niet in aanmerking, vooral wanneer men bedenkt, dat het verschil in temperatuur tusschen mantel en omgeving meestal kleiner is dan 5° en de gemaakte fout dus zeker kleiner zal zijn.

Hieruit volgt dat alleen in zeer ongunstige gevallen de fout in het resultaat grooter dan $\frac{1}{5000}$ zou worden, en we wel mogen verwachten dat in het algemeen de fout dat bedrag niet zal overschrijden.

Ter beoordeeling van den gang eener meting zijn in tabel IX (p. 407) medegedeeld de waarnemingscijfers betreffende eene instelling voor de bepaling van de afwijking van de wet van Boyle van het mengsel 0.2 O_2 met 0.8 CO_2. Kolom A geeft de aflezingen van de libel (zie Meded. N°. 60, Zittingsversl. Juni 1900, p. 226), B de aflezingen van den kathetometer.

De volumenometer was van te voren door Dr. C. Zakrzewski met kwik gecalibreerd waardoor bekend waren bij eenzelfde temperatuur de volumina van de bollen Eb_1 en wel telkens tusschen de middelste strepen op de glazen schermpjes E_g, benevens de doorsneden Eb_3, Eb_4, Eb_6, Eb_7, Eb_8. In den door mij gebruikten toestel kon het kwik niet afgelezen worden als het stond in Eb_5, daar hier tengevolge van een vroegere bewerking in de blaasvlam, de doorsnede niet volkomen cylindrisch was. Gemeten was dan ook hier de som van de inhouden der aangrenzende twee bollen.

Ter controle hiervan en tevens ter bepaling van het volume van Eb_2 met hetgeen erboven ligt heb ik de verhouding der verschillende volumina volumenometrisch met droge koolzuurvrije lucht bepaald. Tot het in rekening brengen van de afwijking van de wet van Boyle heb ik gebruik kunnen maken van de mij welwillend verstrekte coëfficiënten van de reeks van Kamerlingh Onnes: [1])

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} + \frac{C_A}{v_A^2} + \frac{D_A}{v_A^4} + \frac{E_A}{v_A^6} + \frac{F_A}{v_A^8},$$

die het gedrag van lucht zooals dat aangegeven wordt door de

[1]) Meded. N°. 71, Zittingsversl. Juni 1901.

TABEL IX.

	A	*B*
Datum: 7 Feb. '03.		
Tijd: 12.56.		
Temp. bad: 20.07.		
Kwikstand in Eb_7: Top..	2.5	69.500
Basis.	2.8	69.373
Streep 4 van Eg_5.....	2.8	69.405
» 3 » »	2.8	69.504
Manometer *M*: Top... .	1.2	88.586
Basis....	2.0	88.426
Temp. *M*: 15.6.		
Barometer *Bar.*:		
Boven: Top	3.2	78.372
Basis.....	3.0	78.266
Onder: Top.....	2.2	— 0.5 + 0.052
Basis.....	2.2	— 0.6 + 0.041
Temp. *Bar.* onder: 14.4		
boven: 15.3		
Onder: Basis.....	2.4	— 0.6 + 0.042
Top.....	1.5	— 0.5 + 0.046
Boven: Basis.....	1.7	78.262
Top.....	2.2	78.370
Manometer *M*:		
Temp.: 15.4.		
Basis.....	1.0	88.420
Top	0.8	88.577
Kwikstand in Eb_7:		
Streep 3.....	2.1	69 502
» 4	2.2	69.400
Basis	2.3	69.368
Top	2.3	69.494
Temp. Bad 20.08.		
Tijd: 1.22.		

proeven van AMAGAT, weergeven tot op 0.2% nauwkeurig. De drie eerste coëfficiënten zijn voor 20°:

$$A_A = 1.0738$$
$$B_A = -0.40495 \times 10^{-3}$$
$$C_A = 3.0178 \times 10^{-6}$$

Men vindt voor de verhouding der volumina V_1 en V_2 die met eenzelfde hoeveelheid gas bij dezelfde temperatuur gevuld zijn tot drukkingen p_1 en p_2 bij eerste benadering:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}\left\{1 + \frac{B_A}{A_A^2}(p_1 - p_2)\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

als p_1 en p_2 uitgedrukt zijn in atmosferen (0°, 45° NB). Een tweede benadering, waarbij de coëfficiënt C_A zou optreden, is met het oog op de vereischte nauwkeurigheid, niet noodig.

TABEL X*a*.

	A	*B*	*C*
$\frac{V_1}{V_0}$		8.878	
$\frac{V_2}{V_1}$	1.8913	1.8910	— 0.016
$\frac{V_4}{V_2}$	1.9396	1.9400	+ 0.022
$\frac{V_5}{V_4}$	1.2422	1.2420[5]	— 0.012

TABEL X*b*.

	E
Eb_{81}	0.005085
Eb_7	0.000675
Eb_6	0.000314
Eb_4	0 000165
Eb_3	0.000135

Tabel X geeft de resultaten der calibraties. Daar is genoemd: V_0 het volume boven Eb_{81}, V_1 dat boven Eb_7, V_2 dat boven Eb_6, enz. De kolom *A* in tabel X*a* geeft aan de verhoudingen der volumina volgens de kwikcalibratie, *B* volgens de volumenometrische bepaling, *C* de procentische verschillen. In tabel X*b* geeft kolom *E* de verhouding van den inhoud van 1 mm. van de aangegeven doorsnede tot het geheele daarboven gelegen volume. Men ziet dat de overeenstemming tusschen beide calibraties voldoende is. Bij verdere berekeningen is de kwikcalibratie als de meest nauwkeurige aangenomen.

Ter berekening van de mengverhouding volgen uit de metingen in den volumenometer gegevens zooals die van het mengsel 0.2 (O_2 in CO_2) zijn vereenigd in tabel XI. *A* bevat de gegevens betreffende de zuurstof in den volumenometer, *B* betreft de zuurstof die in *E* is overgebleven na de overvoering van het meerendeel in *F*, *C* betreft het koolzuur.

TABEL XI.

	A	*B*	*C*
Volume	0.99979 V_2	0.98905 V_0	0.99994 V_5
Druk.....	40.396	0 380	66.961
Temperatuur	19.81	19.53	19.83

Men kan nu allereerst uit *B* afleiden den druk dien de overgebleven zuurstof zou gehad hebben in het volume 0.99979 V_2 en bij de temperatuur 19.81°. Bij deze berekening kan men met voldoende nauwkeurigheid de wet van BOYLE toepassen. Men vindt dan: 0.022 cm. De druk dien de in het mengsel overgegane hoeveelheid zuurstof zou uitoefenen in het volume 0.99979 V_2, bij de temp. 19.81° wordt dan voldoende nauwkeurig gegeven door:

$$40.396 - 0.022 = 40.374 \text{ cm.}$$

Men kan nu de drukken van de zuurstof en het koolzuur herleiden tot dezelfde temperatuur 19.82°, en wel met behulp van spanningscoëfficiënten te berekenen uit de reeksen gegeven in Meded. N°. 71 van het Nat. Lab. te Leiden, of wel met behulp van de direct door JOLLY gevonden waarde voor zuurstof 0.003674, en de waarde 0.003711, welke volgt uit de gegevens van CHAPPUIS, Trav. et Mém. du Bureau International des Poids et Mesures, t. II, p. 124, voor den waren spanningscoëfficiënt van koolzuur bij 20° en een begindruk van 1 atmosfeer [1]).

Men vindt voor de zuurstof: 40.375, voor het koolzuur: 66.959 cm. Zijn p_1, V_1 druk en volume van het eerste gas, p_2, V_2 van het tweede, dan vindt men gemakkelijk dat het aantal moleculen van het eerste gas evenredig is aan:

$$\frac{p_1 V_1}{1 + \frac{B_{A_1}}{A^2_{A_1}} p_1},$$

dat van het tweede aan:

$$\frac{p_2 V_2}{1 + \frac{B_{A_2}}{A^2_{A_2}} p_2},$$

[1]) Van de verandering van den spanningscoëfficiënt met den begindruk zien wij hier af: deze verandering zou bedragen voor een verschil van 50 cm. in den begindruk volgens CHAPPUIS, l. c., 0.000031, wat bij eene herleiding van den druk voor 1° temperatuurverschil zou opleveren eene fout van slechts $\frac{1}{30000}$. In aanmerking nemende dat zulke groote temperatuurverschillen niet optreden, mag dat verwaarloosd worden.

hierin, tenminste wat de noemers betreft, p_1 en p_2 uitgedrukt zijnde in atmosferen. Men vindt uit de gegevens van Meded. N°. 71, Zittingsversl. Juni 1901, p. 141 en 143:

Voor zuurstof:

$$A_{A_{20}} = 1.074237$$
$$B_{A_{20}} = -0.74273 \times 10^{-3}.$$

Voor koolzuur kan men gebruik maken van de hierna te vermelden direct aan de waarneming ontleende waarde:

$$\frac{B_{A_{20}}}{A^2_{A_{20}}} = -0.005675.$$

Deze waarden kunnen met voldoende nauwkeurigheid ook voor de gebezigde temp. (19.82) genomen worden. Men vindt dan gemakkelijk voor de mengverhouding van het beschouwde mengsel: 0.19942 (zuurstof in koolzuur).

§ 4. In den volumenometer is bepaald de samendrukbaarheid bij gewone drukkingen zooals aangegeven is in Meded. No. 84, Zittingsversl. Maart 1903, p. 752, voor de mengsels met moleculairgehalten 0.1994 en 0.3072 (O_2 in CO_2), en tevens van het zuivere CO_2. Hoewel dit laatste reeds geschied is door REGNAULT [1]), AMAGAT [2]), FUCHS [3]), LEDUC [4]) en laatstelijk door CHAPPUIS [5]), scheen het me van belang die bepaling te doen met hetzelfde koolzuur en in denzelfden toestel als voor de mengsels, om zoo wat betreft de vergelijking van het gedrag der mengsels met dat van zuivere koolzuur in zoo gunstig mogelijke omstandigheden te zijn.

Tabel XII geeft de onmiddellijk aan de waarnemingen ontleende waarden voor bij elkander behoorende volumen, druk en temperatuur. De kolommen *A*, *B*, *C* hebben betrekking op verschillende instellingen bij eenzelfde hoeveelheid gas.

TABEL XII.

a. CO_2.

	A	*B*	*C*
Volume	0.99969 V_5	0.99995 V_4	0.99958 V_2
Druk.....	47.261	58.662	113.327 cm.
Temperatuur	19 99	20 02	19.97

1) Mém. de l'Inst. de France. t. XXI, p. 329.
2) Ann. de Chim. et de phys. (4) t. 29, p. 246, 1873.
3) Wied. Ann. Bd. 35, p. 430, 1888.
4) Recherches sur les Gaz, p. 86.
5) Trav. et Mém. du Bureau Internat. des Poids et Mesures, t. XIII, 1903.

b. Mengsel met moleculairgehalte: $x = 0.1994$.

	A	*B*
Volume.....	1.00028 V_1	0.99934 V_2
Druk	97.708	51.818 cm.
Temperatuur	20.03	19.96

c. Mengsel met moleculairgehalte: $x = 0.3072$.

	A	*B*	*C*
Volume	0.99975 V_5	0.99983 V_4	0.99972 V_3
Druk.....	48.188	59.839	115.752 cm.
Temperatuur	20.10	20.14	20.14

Als voorbeeld voor de berekening zullen we dit laatste mengsel verder behandelen. Allereerst werden de drukken herleid tot de gemiddelde temperatuur 20.13°, en wel met behulp van den „waren" spanningscoëfficiënt $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ bij 20°: 0.0034. [1]). Dit gaf voor A, B, C respectievelijk: 48.193, 59.837 en 115.748 cm. Zijn nu p_1, V_1, respectievelijk p_2, V_2 bij elkaar behoorende druk en volume, dan is bij eerste benadering, welke voor ons doel voldoende is:

$$1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{B_A}{A_A^2}(p_1 - p_2), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

p_1 en p_2 uitgedrukt zijnde in atmosferen. Hieruit is $\frac{B_A}{A_A^2}$ te bepalen.

In het beschouwde geval werd gevonden:

uit A met C: $\frac{B_A}{A_A^2} = -0.003579$

„ B „ C: -0.003407

gem.: -0.003493 bij 20.13°.

Evenzoo voor CO_2 bij 20.00°:

uit A met B: $\frac{B_A}{A_A^2} = -0.005814$

„ A „ C: -0.005536

gem.: -0.005675

[1]) Zie p. 413.

En voor het mengsel 0.2 bij 20.00°:

$$\frac{B_A}{A_A^2} = -0.003847.$$

Kende men nu den spanningscoëfficiënt (gemiddelden tusschen 0° en 20°) dan was het gemakkelijk voor de verschillende gevallen A_{A_0} te berekenen. Immers, indien men voor het mengsel 0.3 bij $t = 20.13$ in de vergelijking:

$$pv_A = A_A + \frac{B_A}{v_A} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$v_A = 1$ stelt, verkrijgt men:

$$1 + \alpha_p \,.\, 20{,}13 = A_A + B_A \,,$$

als α_p is de betreffende spanningscoëfficiënt.

Uit de twee betrekkingen tusschen A_A en B_A is A_A te berekenen, waarna uit de betrekking:

$$A_A = A_{A_0}(1 + 0.0036625\, t)\,^{1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

A_{A_0} gevonden wordt. Een bezwaar hiervan is gelegen in de onzekerheid betreffende α_p voor de mengsels, en wel gaat eene fout in α_p 20 maal vergroot over in A_{A_0}. Men kan dit ontgaan op de volgende wijze:

We zullen tijdelijk als normale temperatuur invoeren 20°, en schrijven dan de vergelijking van KAMERLINGH ONNES, voor het gebied van drukkingen waarmede wij ons hier bezighouden:

$$p\,V = V_{N_{20}} \left\{ A_K + \frac{B_K V_{N_{20}}}{V} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Hierin beteekenen V het werkelijk door het gas ingenomen volume, $V_{N_{20}}$ het normaalvolume bij 20°, d. w. z. het volume hetwelk de beschouwde hoeveelheid gas inneemt bij 20° en 1 atmosfeer.

Nu is:

$$A_K = A_{K_{20}} \left\{ 1 + \frac{0.0036625}{1 + 20 \times 0.0036625} (t - 20) \right\}$$

$$= A_{K_{20}} \left\{ 1 + 0.0034125\,(t - 20) \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (6)$$

Vergelijking met:

$$p\,V = V_N \left\{ A_A + \frac{B_A V_N}{V} \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarin V_N is het normaalvolume bij 0°, geeft de betrekkingen:

---

1) Zie Meded. N°. 71, Zittingsversl. Juni 1901, p. 141.

$$A_A \cdot V_N = A_K \cdot V_{N_{20}}$$
$$B_A \cdot V_N^2 = B_K \cdot V_{N_{20}}^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waaruit volgt:

$$\frac{B_A}{A_A^2} = \frac{B_K}{A_K^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Gegeven is derhalve, dat voor het mengsel 0.3 bij 20.13°:

$$\frac{B_K}{A_K^2} = -\ 0.003493.$$

Uit (5) volgt nu, $t = 20.13$ en $V = V_{N_{20}}$ stellend:

$$1 + 0.13\, \alpha_{pK} = A_K + B_K.$$

Hierin stelt α_{pK} voor den spanningscoëfficient van het mengsel (de gemiddelde tusschen 20° en t), als de begindruk (bij 20°) 1 atmosfeer bedraagt. Uit deze twee betrekkingen is A_K te berekenen, waarbij op te merken valt dat eene fout in α_{pK} nu verkleind overgaat in het resultaat. Uit A_K is dan $A_{K_{20}}$ met behulp van (6) te vinden.

Zoo werd voor het beschouwde mengsel gevonden:

voor 20.13°: $A_K = 1.003969$, $B_K = -\ 0.003521$.

Voor α_{pK} werd daartoe aangenomen: 0.003445 verkregen door lineair naar x te interpoleeren tusschen de waarde 0.003454 voor CO_2 berekend uit de gegevens van CHAPPUIS, en de waarde 0.003423 voor O_2 berekend uit die van JOLLY. Verder volgt $A_{K_{20}} = 1.003524$.

De verschillende zoo gevonden waarden zijn vereenigd in Tabel XIII.

TABEL XIII.

	$A_{K_{20}}$	x	Gewicht.
CO_2	1.00574	0	1
Mengsel 0.2	1.00388	0.1994	$\frac{2}{3}$
» 0.3	1.00352	0.3072	1
O_2	1.00064	1	1

Voor O_2 is $A_{K_{20}}$ berekend uit de gegevens voor $A_{A_{20}}$ en $B_{A_{20}}$ vermeld op p. 410.

Ik heb nu gesteld:

$$_xA_{K_{20}} = 1 + a_0 (1-x)^2 + 2\, a_{01}\, x\, (1-x) + a_1\, x^2,$$

en met behulp van de methode der kleinste kwadraten de coëfficiënten berekend. Daarbij kan x vergeleken met $_xA_{K_{20}} - 1$ als volkomen nauwkeurig bekend ondersteld worden. Gevonden werd:

$$a_0 = 0.00570$$
$$a_{01} = 0.00142$$
$$a_1 = 0.00065.$$

In tabel XIV zijn de hieruit berekende waarden R, vergeleken met de aan de waarneming direct ontleende waarden W.

TABEL XIV.

	W	R	$W-R$
CO_2	1.00574	1.00570	+ 0.00004
Mengsel 0.2	1.00388	1.00413	— 25
» 0.3	1.00352	1.00340	+ 12
O_2	1.00064	1.00065	— 1

Om uit de coëfficiënten $A_{K_{20}}$ de coëfficiënten A_{A_0} te berekenen hebben we noodig een nauwkeurige kennis van den spanningscoëfficiënt. In eene volgende mededeeling zal evenwel kunnen blijken hoe de coëfficienten $A_{K_{20}}$ kunnen worden gebruikt om uit het volume van een gas gemeten bij ongeveer 20° te berekenen het theoretisch normaal-volume van die hoeveelheid gas (bij 0°).

Wiskunde. — De Heer J. CARDINAAL biedt namens den Heer J. VAN DE GRIEND Jr. eene mededeeling aan over: *„Rectifieerende krommen"*.

Zooals bekend is, kan iedere beweging van een onveranderlijk vlak systeem beschouwd worden als de rolling van een bepaalde kromme van het bewegende systeem (de „beweeglijke poolkromme") langs een eveneens bepaalde kromme van het onbeweeglijke vlak (de „vaste poolkromme"). De volgende onderzoeking zal zich bezighouden met het bijzondere geval dezer algemeene beweging, waarbij de beweeglijke poolkromme een rechte is, en dus de beweging bestaat in het rollen van een der tangenten der vaste poolkromme langs die kromme. Daarbij zal evenwel niet de vaste poolkromme zelf gegeven zijn; deze zal volgens een bepaalde wet (zie N°. 1) afgeleid moeten worden uit een andere in het bewegende vlak gegeven kromme (haar „rectifieerende"), die haar vervangt en, met de rechtlijnige beweeglijke poolkromme, haar bepaalt. Het voordeel van deze vervanging van de vaste poolkromme door haar rectifieerende zal zijn, dat in sommige gevallen de rectifieerende een veel eenvoudiger

kromme is dan de gerectifieerde poolkromme zelf, waardoor haar eigenschappen gemakkelijker te bestudeeren en berekeningen van oppervlak en booglengte gemakkelijker uit te voeren zijn; en dat het mogelijk zal zijn na te gaan, op welke wijze de beschouwde vaste poolkromme kan beschreven worden door andere krommen, waarvan insgelijks de rectifieerenden gegeven zijn (N°. 3, 4). Bovendien brengt het onderzoek dezer rectifieerenden in een bepaald geval (N°. 12) terug tot twee soorten spiralen, reeds door PUISEUX gevonden naar aanleiding van hun tautochronisme voor krachten evenredig met den afstand (Journal de Liouville T. IX), maar waarvan door deze theorie meer omtrent hun meetkundige eigenschappen te vinden was.

In het volgende de hoofdpunten mijner onderzoekingen zoo kort mogelijk samenvattende, behoud ik mij voor, daarop, indien het mij mogelijk is, uitvoeriger terug te komen.

§ 1. *Begrip der rectifieerende; eenvoudigste geval.*

1. Zij in een beweeglijk vlak een onveranderlijk systeem (Σ), bestaande uit een rechte lijn AB (de *as*, fig. 1*a*) en een kromme lijn (F) gegeven. Het systeem beweegt zich met de as AB als beweeglijke poolkromme. Zij het punt Q dezer as de momentane pool, Q' de volgende, QP en $Q'P' \perp AB$. De elementairrotatie $d\varepsilon$ om Q' worde zoo groot genomen, dat de rechte $Q'P'$ na de rotatie samenvalt met $Q'P$, gedacht als rechte van het onbeweeglijke vlak; vervolgens de rotatie om Q'' zoo dat $Q''P''$ samenvalt met $Q''P'$ enz. Dan beschrijft het punt Q een kromme (f) (fig. 1*b*), de reeks polen in het onbeweeglijke vlak, dus de vaste poolkromme, of de enveloppe van de as AB in het onbeweeglijke vlak.

Wij noemen (F) de *rectifieerende* van (f); (f) zelf is dan de *gerectifieerde* ten opzichte van (F).

Daar QP en $Q'P'$ twee opeenvolgende normalen der kromme (f) zijn, die elkaar in P snijden, is P het krommingsmiddelpunt van (f).

Neemt men in het systeem (Σ) de as AB als x-as en een rechte OY loodrecht daarop als y-as aan, dan ziet men door den aard van het ontstaan der kromme (f) onmiddellijk in:

a) dat de abscissen x van (F) de booglengten en de ordinaten y de krommingsstralen van (f) zijn, zoodat de rectifieerende tegelijkertijd is de kromme, die den krommingsstraal ϱ als functie van den boog s voorstelt;

b) dat de elementairrotatie van het systeem (Σ), of de contingentiehoek van (f), is $d\varepsilon = \frac{dx}{y}$;

c) dat de baan van het punt P, veranderlijk langs (F), in het onbeweeglijke vlak is de evolute van (f), waarvan de booglengte gevonden wordt op de ordinaat van (F);

d) dat de baan van een willekeurig standvastig punt C van AB is een der evolventen van (f), uitgaande van dat punt van (f), dat als pool in het onbeweeglijke vlak ontstaat wanneer Q in C is;

e) dat de inhoud der figuur, begrepen tusschen de gerectifieerde (f), haar evolute (P) en twee harer krommingsstralen, de helft is van den inhoud der figuur tusschen (F), de as AB en de twee correspondeerende ordinaten.

2. *Rechte als rectifieerende.* Zij de rectifieerende de rechte AB (fig. 2) en de beweging gevorderd tot de pool Q, krommingsmiddelpunt van (f) P. De volgende beweging is een elementairrotatie $d\varepsilon = \angle P'Q'P$ of $\angle QPQ'$ om Q'. Laat men uit Q en Q' loodlijnen QV en $Q'V'$ neer op AB, dan zullen bij de limiet de punten V en Q' liggen op den cirkel, die op PQ als middellijn beschreven kan worden. Alzoo is $\angle QVQ' = \angle QPQ'$, dus ook $\angle VQ'V' = \angle PQ'P'$, de elementairrotatie. Daar verder $\angle Q'V'A$ recht is, komt door de systeemrotatie om Q' het punt V' in V, als punt van het onbeweeglijk vlak gedacht. Hetzelfde geldt voor de volgende rotaties. Alzoo is de (veranderlijke) projectie V van Q op AB in het onbeweeglijke vlak een standvastig punt. Daar bovendien de hoek VQA (hoek van de raaklijn der gerectifieerde met den voerstraal uit V) constant blijft, is de gerectifieerde *een logarithmische spiraal met V als pool.*

De baan van de pool der logarithmische spiraal in het beweeglijke systeem is de rechte AB. Als dus een logarithmische spiraal rolt over een harer raaklijnen, beschrijft haar pool een rechte lijn.

De plaats van de pool in het beweeglijke systeem wordt gevonden voor ieder oogenblik, door het bijbehoorende momentaancentrum Q der beweging op de rechte (F) te projecteeren. — Het gedeelte QA der x-as correspondeert met den boog der logarithmische spiraal, die, tot de pool naderend, zich in oneindig veel windingen om deze heenlegt; het punt A der x-as is langs dezen boog onbereikbaar; QA is de limiet der booglengte van Q afgemeten naar de pool toe.

De gedaante der logarithmische spiraal hangt uitsluitend af van één gegeven: den hoek der rechte (F) met de x-as.

Als bijzonder geval hebben wij de rechte evenwijdig aan de x-as als rectifieerende; de gerectificerde wordt een cirkel (logarithmische spiraal waarbij hoek tusschen voerstraal en raaklijn recht is; de pool der spiraal wordt het middelpunt van den cirkel).

§ 2. *Bewegende en veranderlijke rectifieerenden.*

3. Als twee krommen (f) en (f') osculeerend zijn in een punt Q, en men laat de evolute (p') der laatste rollen langs de evolute (p) der eerste, zal de kromme (f), die in rust blijft, de enveloppe zijn der bewegende kromme (f'), in alle punten osculeerend door haar beschreven; het raakpunt Q, dat zich langs de bewegende kromme (f') zelf verplaatst, beschrijft de vaste kromme (f).

Nemen we van (f) en (f') de rectifieerenden (F) en (F') (Fig. 3), dan moeten voor de eerste voorwaarde (osculeeren in Q) de x-assen dezer rectifieerenden samenvallen en de beide rectifieerenden elkaar in P, loodrecht boven Q, snijden. De volgende ordinaat (krommingsstraal van (f')) $P'_1Q'_1$ van (F') is gelijk aan de ordinaat (krommingsstraal van (f)) P_1Q_1 van (F). Voor het samenvallen dezer krommingsstralen is een verschuiving van het systeem der rectifieerende (F') over een afstand Q'_1Q_1 noodig.

Alzoo correspondeert het bovengenoemde osculeerende beschrijven van een kromme (f) door een andere kromme (f') met het beschrijven van haar rectifieerende (F) door de rectifieerende (F') door parallele verschuiving van (F') evenwijdig met de x-as; het op (F') veranderlijk snijpunt P beschrijft de kromme (F). De grootte van de elementair-verschuiving $Q'_1Q_1 = dx - dx'$ wordt bepaald door het verschil der abscis-elementen dx en dx', die bij de toename van de samenvallende ordinaat y tot de volgende ordinaat $y + dy$ in beide krommen behooren.

4. Wanneer de rectifieerende (F') de rectifieerende (F) niet snijdt, maar raakt, heeft de gerectifieerde (f') ook den volgenden krommingsstraal met (f) gemeen, d. i. zij raakt (f) in 4-puntig contact. Laat men dus (F) omhullend beschrijven door de rectifieerende (F'), die daarbij niet alleen van stand maar ook volgens een bepaalde wet van gedaante verandert, dan correspondeert dit met het beschrijven in 4-puntige raking van de gerectifieerde (f) door de veranderlijke en bewegende gerectifieerde (f').

De evolute van (f) wordt door de veranderlijke en bewegende evolute van (f') osculeerend beschreven; de evolute van de evolute van (f) door die van (f') in 2-puntig contact omhuld.

5. In het bijzonder kan een willekeurige rectifieerende snijdend beschreven worden door een rechte van constante richting, of rakend door een rechte van veranderlijke richting; d. i. (2) iedere kromme in drie-puntig contact door een constante logarithmische spiraal, of in

vier-puntig contact door een veranderlijke logarithmische spiraal. Wordt de rechte van constante richting evenwijdig met de x-as, dan wordt de osculeerende spiraal krommingscirkel (die evenwel gedurende de beweging niet van constante grootte blijft). Aldus wordt het osculeerende beschrijven van een kromme (f) door een veranderlijken cirkel, waarvan het middelpunt haar evolute doorloopt, een bijzonder geval van het osculeerend beschrijven door een constante logarithmische spiraal, waarvan de pool V (bepaald volgens 2) een bepaalde kromme doorloopt, die wij een *scheeve evolute* van (f) zullen noemen (omdat zij ontstaat door de snijding der opeenvolgende rechten, die met de opeenvolgende raaklijnen van (f) een constanten scheeven hoek maken). Door verandering van den scheeven hoek krijgt men bij eenzelfde kromme (f) een oneindig aantal dezer scheeve evoluten. Daartegenover is er slechts een enkele poolbaan der veranderlijke logarithmische spiraal in 4-puntig contact: de pool V dezer spiraal wordt bij iederen stand van het systeem gevonden door het beschrijvende punt Q van (f) op de raaklijn der rectifieerende in P te projecteeren (2). Van de scheeve evoluten, of poolbanen der logarithmische spiralen in 3-puntig contact, en van die der spiraal in 4-puntig contact, willen wij raaklijn en krommingsstraal bepalen (7, 8). Daaraan moeten voorafgaan eenige onderzoekingen omtrent de beweging der verbindingslijn QV (6).

6. Om het contactpunt [1]) van de rechte QV (fig. 4) te bepalen, merken wij op, dat de beweging dezer rechte als onveranderlijk systeem bepaald is door de beweging van het punt Q, dat het beschrijvende punt van (f) volgt, dus een verplaatsing heeft $= dx$ langs SQ, en de voorwaarde, dat $QV \perp SP$, raaklijn aan (F), moet blijven. Voor het laatste is noodig, dat de rotatie van QV gelijk zij aan die van SP; wij moeten dus eerst de beweging van SP bepalen (onveranderlijk systeem, bepaald door de beweging van P als beschrijvend punt der evolute van (f) (1 c)) en de raking aan (F)). De beweging van SP resulteert uit twee rotaties: de systeemrotatie $d\varepsilon = \frac{dx}{y}$ om Q, en de rotatie $d\varepsilon'$ van den krommingsstraal MP om het krommingsmiddelpunt M der rectifieerende (F), waardoor de raaklijn SP in haar volgenden stand komt. Het momentaancentrum der resulteerende beweging van SP ligt dus op MQ. Daar bovendien P als gevolg dezer resulteerende beweging het boogelement der evolute van (f) moet doorloopen, d.i. een verplaatsing $dy \perp AQ$ moet ondergaan, moet het momentaancentrum ook liggen op $PI \perp PQ$ en is dus het snijpunt

[1]) Snijpunt der rechte QV met haar volgenden stand.

U van MQ met PI. De rotatie van SP om dit punt is $\frac{QM}{UM} \times$ de rotatie om Q, d.i. $\frac{QM}{UM} \times d\varepsilon$.

Dezelfde rotatie moet nu het onveranderlijk systeem QV uitvoeren om zijn onbekend momentaancentrum X, terwijl Q zich verplaatst langs AQ over een afstand $= dx = y\, d\varepsilon$. Uit het laatste volgt, dat het onbekende momentaancentrum X op QP moet liggen, waarbij dan $XQ \times \frac{QM}{UM} \times d\varepsilon = y\, d\varepsilon$. Hieruit volgt:

$$\frac{XQ}{y} = \frac{UM}{QM} = \frac{PM}{DM}.$$

Het contactpunt R van QV vindt men hieruit door $XR \perp QV$ te trekken, en daar ook $PV \perp QV$, wordt de bovenstaande evenredigheid

$$\frac{RQ}{VQ} = \frac{PM}{DM}.$$

Dit is dus de vergelijking, die de plaats van het contactpunt R op QV bepaalt.

7. *Poolbaan* (V) *der logarithmische spiraal in vierpuntig contact.*

a) *Raaklijn.* Brengen wij een cirkel (N) door P, V en Q (fig. 4), dan kunnen wij dezen cirkel beschouwen als een gelijkvormig veranderlijk systeem, waarvan het punt P een beweging $dy \perp SQ$ en Q een beweging dx langs SQ heeft. Het middelpunt der snelheden van deze beweging is V, omdat $\angle VPP = \angle VQQ$ en $VP : VQ = dy : dx$. Daar dit middelpunt der snelheden op cirkel (N) zelf ligt, is het tevens een der contactpunten van cirkel (N). Het punt V heeft zich in 't algemeen verplaatst langs den cirkel in tweeden stand; de raaklijnen van beide standen in V verschillen oneindig weinig; alzoo is de raaklijn aan de poolbaan (V) de raaklijn VV'' aan cirkel (N) in V.

b) *Krommingsstraal.* Om het krommingsmiddelpunt der poolbaan (V) te vinden, zoeken wij het snijpunt van twee opeenvolgende normalen NV dezer poolbaan. Daarvoor beschouwen wij $\triangle VNQ$. Het hoekpunt Q verplaatst zich in de richting QQ', het hoekpunt V volgens de raaklijn VV', het hoekpunt N (als punt van het gelijkvormig systeem (N)) in de richting NN', als $\angle VNN' = \angle VQQ'$. Men overtuigt zich gemakkelijk, dat deze drie richtingen in één punt samenkomen. Alzoo beweegt zich de driehoek perspectivisch; de contactpunten der zijden liggen dus in een rechte. Het contactpunt van NQ (normaal der kromme (f)) is P (krommingsmiddelpunt van (f)); het contact-

punt van QV is R (6). Dan vindt men het contactpunt van VN, m. a. w. het gezochte krommingsmiddelpunt M_v van (V), als snijpunt van NV met PR.

8. *Poolbaan* (W) *der standvastige logarithmische spiraal in driepuntig contact.*

a). *Raaklijn.* De rectificerende der logarithmische spiraal zij $S_w P$ (fig. 5), pool W. — Daar $\angle PS_w Q$ standvastig blijft, vormt de driehoek PWQ gedurende de geheele beweging een gelijkvormig veranderlijk systeem. Van dit systeem is V, de pool der spiraal in 4-puntig contact (7), het middelpunt der snelheden, omdat $\angle VPP' = \angle VQQ'$ en $VP : VQ = dy : dx$. Het hoekpunt W van ΔPWQ beweegt zich dus zoo, dat $\angle VWW' = \angle VPP'$. Daar P, W, V, Q op een cirkel liggen, ziet men gemakkelijk, dat WW' in het verlengde valt van QW. QW is dus de raaklijn aan de poolbaan (W).

b). *Krommingsstraal.* Om het krommingsmiddelpunt der poolbaan (W) te vinden, moeten wij het contactpunt zoeken van de normaal PW der poolbaan, d.i., als wij deze rechte weer als rechte van het gelijkvormig veranderlijk systeem QWP beschouwen, dat punt van PW, waarvan de beweging gericht is volgens PW zelf. Men vindt dit punt door uit het middelpunt van snelheden V VM_w zoo te trekken, dat $\angle VM_w S_w = \angle VPP'$, of $\angle VM_w P =$ supplement van $\angle VPP' = \angle VIP$. Dus liggen I, M_w, V, P op een cirkel, en daar $\angle IVP$ recht is, is ook $\angle IM_w P$ recht. Dus vindt men het verlangde krommingsmiddelpunt M_w door $QV \perp S_v P$ te verlengen tot zij PI in I snijdt en uit I een loodlijn IM_v op $S_w P$ neer te laten.

§ 3. *Kegelsneden op haar assen als rectifieerenden.*

9. Als hulpmiddel bij de behandeling der kegelsneden als rectifieerenden beschouwen wij eerst de rechte PN (fig. 6), waarvan P bij de systeembeweging van (Σ) de evolute van (f) doorloopt, terwijl N een standvastig punt der x-as is, en bepalen haar contactpunt. De rechte PN, waarvan de beweging bepaald is door de beweging van P en N (P beschrijft de evolute, N een der evolventen van (f) (1)), kan beschouwd worden als een gelijkvormig systeem; het punt P heeft een beweging $= dy \perp AN$; het punt N, als gevolg van de systeemrotatie $= d\varepsilon$ om Q, een beweging $= QN \times d\varepsilon$ insgelijks $\perp AN$. Het gezochte contactpunt T ligt dus op PN zoo, dat

$$\frac{TP}{TN} = \frac{dy}{QN \times d\varepsilon}.$$

Nu is $d\varepsilon = \frac{dx}{y}$ (1), dus $\frac{TP}{TN} = \frac{y}{QN}\frac{dy}{dx}$; $y\frac{dy}{dx} = PI$, als men $QV \perp$

raaklijn SP verlengt tot in de snijding I met $PI // x$-as. Alzoo

$$\frac{TP}{TN} = \frac{PI}{QN}.$$

D. w. z. het gezochte contactpunt T is het punt, waar PN gesneden wordt door QV.

10. *Ellips op een harer assen als rectifieerende.* — Nemen wij voor het standvastig punt N der x-as (9) het middelpunt O der ellips (fig. 7), dan zijn de bewegingen van O en P respectievelijk $Q\,O.\ d\varepsilon = x\,d\varepsilon = x\frac{-dx}{y}$ en dy; de verhouding $\frac{-x\,dx}{y\,dy}$ is, zooals de middelpuntsvergelijking der ellips leert, constant $= \frac{a^2}{b^2}$. Het contactpunt der rechte OP blijft dus gedurende de geheele beweging een vast punt; dit contactpunt is het punt R, waar OP gesneden wordt door QV (9); dus blijft dit snijpunt R gedurende de geheele beweging een vast punt. De verhouding der bewegingen van O en P is $RO : RP$, alzoo $RO : RP = a^2 : b^2$.

Om, gebruik makende van dit vaste punt R, den aard der gerectifieerde te vinden, bepaalt men [1]) de punten van PQ als gelijkvormig systeem, die zich loodrecht op hun voerstraal uit R bewegen; deze punten T blijken bij de ellips bestaanbaar en zoo gelegen dat $\frac{PT}{TQ} = \pm \frac{b}{a}$; hun afstand tot R blijft gedurende de geheele beweging constant; zij beschrijven een cirkel met R als middelpunt. Verlengt men RT tot zij de x-as in U en de y-as in Y snijdt, dan blijven ook TU en UY gedurende de geheele beweging constant. Uit een en ander volgt, dat de gerectifieerde een *epi-* of *hypocycloïde* is met R als middelpunt; T beschrijft den basiscirkel.

11. Om de grootte der stralen RT en $\frac{1}{2}\ TU$ (fig. 7) in de halve assen a en b der ellips uitgedrukt te vinden, onderstellen wij de figuur in den stand, waarbij R in het verlengde der kleine as is gekomen, en gebruiken daarbij de boven gegeven verhoudingen $\frac{RP}{RO} = \frac{b^2}{a^2}$ en $\frac{PT}{TQ} = \frac{b}{a}$. Zonder moeite vindt men dan voor den straal van den rollenden cirkel

$$r = \tfrac{1}{2}\,T\,U = \frac{ab}{2\,(a+b)}$$

en voor den straal van den vasten

[1]) Wij geven hier kortheidshalve alleen de resultaten.

$$R = RT = \frac{ab^2}{a^2 - b^2} = \frac{ab^2}{c^2}.$$

Bovendien

$$\frac{R}{2r} = \frac{b}{a-b} \text{ en } \frac{R}{R+2r} = \frac{b}{a}.$$

Voor $a = b$ (cirkel) wordt $R = \infty$, de gerectifieerde een cycloïde.

12. *Hyperbool op een harer assen als rectifieerende.* Nemen wij in de eerste plaats de reëele as als as der bogen (fig. 8). Evenals in 10 blijkt, dat het snijpunt R van OP en QV gedurende de geheele beweging een standvastig punt is, waarbij $\frac{RO}{RP} = -\frac{a^2}{b^2}$ ($2a$ en $2b$ reëele en imaginaire as der hyperbool). Het punt T (10) is hier onbestaanbaar; in plaats daarvan beschouwen wij de constante driepuntige logarithmische spiraal, wier rectifieerende WP evenwijdig is met een der asymptoten der hyperbool.

Projecteeren wij R en W (pool der logarithmische spiraal) beide op PQ, dan volgt uit de vergelijking $PR : RO = b^2 : a^2$, dat de verhouding der projecties van PR en RO gelijk is aan $\frac{b^2}{a^2}$, en uit den rechthoekigen driehoek PWQ, waarin $PW : WQ = b : a$, dat de verhouding der projecties van PW en WQ eveneens $= b^2 : a^2$. Alzoo vallen de projecties van R en W samen in L. De raaklijn WQ der poolbaan (W) (8) maakt dus een constanten hoek $W'WR = \angle WQO$ met den voerstraal RW; de poolbaan (W) is dus een logarithmische spiraal van dezelfde gedaante als de constante beschrijvende logarithmische spiraal (WP). D. i. de kromme (f) wordt beschreven door een constante logarithmische spiraal, die zich in driepuntig contact met zich zelf zoo beweegt, dat haar pool een gelijke logarithmische spiraal met tegengestelde kromming beschrijft.

Dezelfde beschouwingen gaan, met wijziging der figuur, woordelijk door voor de hyperbool op de imaginaire as als as der bogen. Van de verdere meetkundige beschouwingen, waartoe de beide soorten spiralen, wier rectifieerenden hyperbolen zijn, aanleiding geven, vermelden wij hier alleen nog, dat de beide soorten spiralen elkaars evoluten zijn, en dat beide asymptotisch naderen tot logarithmische spiralen van bepaalden stand, waarmee ze in het oneindige viervoudige raking hebben (rectifieerenden de asymptoten der hyperbool).

13. *Parabool op de as als rectifieerende.* Bij de parabool (fig. 9)

valt het middelpunt O in het oneindige; de beschouwingen omtrent het punt R op dit middelpunt gebaseerd vervallen. Bepaalt men den krommingsstraal der evolute als bijzonder geval eener poolbaan van een 3-puntige logarithmische spiraal (8) door $QV \perp$ raaklijn PV te trekken, dan blijkt volgens de eigenschappen der parabool, dat deze krommingsstraal constant $= p$ is, parameter der parabool, omdat PI de lengte der subnormaal voorstelt. De evolute is dus een cirkel en de gerectifieerde (f) een *cirkelevolvente.* — Het punt R (contactpunt van QV) valt hier samen met I, omdat I een standvastig punt van QV is. Het ligt dus ook hier op de rechte (PI), die I met het middelpunt der parabool verbindt.

14. *Tautochronisme.* De voorwaarde, dat een beweging langs een gegeven kromme tautochroon zij, is dat de tangentiaalcomponente der kracht evenredig zij met den boogafstand van het bewegende punt tot een punt der kromme; in dat geval toch geschiedt de beweging als een enkelvoudige slingerbeweging.

Bij de krommen wier rectifieerenden middelpuntskegelsneden zijn (10, 12), waarbij de kracht ondersteld wordt te werken uit het vaste punt R, is (fig. 7, 8) RL evenredig met QO in de verhouding $\frac{b^2}{c^2}\left(10\right)$. Opdat dus de beweging langs die krommen tautochroon zij met O als centrum, moet de tangentiaalcomponente der kracht evenredig zijn met RL, de kracht zelf (gericht langs RQ) dus evenredig met RQ, d. i. met den afstand. Voor een kracht, uit het middelpunt R werkende evenredig met den afstand, zijn dus beide krommen tautochroon. Maar het centrum van tautochronisme O is langs de kromme te bereiken alleen in de gevallen van cirkel, ellips of hyperbool (x-as imaginair) als rectifieerenden; alleen cycloïde, epi- en hypocycloïde en de spiraal der 2e soort (rectifieerende een hyperbool op de imaginaire as) zijn dus in werkelijkheid tautochroon; bij de spiraal der eerste soort ligt het centrum van tautochronisme niet op de kromme, bij de cirkelevolvente ligt het op oneindigen afstand. Voor de epicycloïde moet de kracht afstootend werken; voor de hypocycloïde en de spiraal der tweede soort aantrekkend.

Bij de cycloïde ligt het punt R op oneindigen afstand; de kracht wordt constant en gericht volgens de raaklijn in een keerpunt.

Wiskunde. — Uittreksel uit het schrijven van den Heer V. WILLIOT, zie p. 268.

Dans son bel ouvrage, intitulé: „Théorie, propriétés, formules de transformation et méthodes d'évaluation des intégrales définies" BIERENS DE HAAN se base pour établir les formules générales (143, 144, 145, 146) de la page 134, sur une intégrale définie discontinue dont la valeur est établie plus loin (Partie III, Méthode 9 No. 16) à la page 333.

$$\int_0^\infty \sin(px)\cos(qx)\frac{dx}{x} = \begin{matrix} \frac{\pi}{2} \text{ pour } p > q \\ \frac{\pi}{4} \text{ pour } p = q \\ 0 \text{ pour } p < q \end{matrix} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

la valeur au point de discontinuité $p = q$ étant la moyenne des valeurs extrêmes.

Mais il reporte ce résultat à la page 133 sous la forme:

$$\int_0^\infty \sin rx \cos qx \frac{dx}{x} = \begin{matrix} \frac{\pi}{2} \text{ pour } q \leqq r \\ 0 \text{ pour } q > r \end{matrix}$$

en sorte que, dans la suite de sa déduction, le terme correspondant à $q = r$ se trouve comporter une valeur double de sa valeur réelle et que les formules générales de la page 134 sont à rectifier dans ce sens ainsi que les applications.

Notamment à la page 639, formule 1900, on trouve

$$\int_0^\infty \frac{\sin x}{1-2p\cos x+p^2}\frac{\cos ax}{x}dx = \frac{\pi}{2p}\sum_a^\infty p^n = \frac{\pi}{2}\frac{p^{a-1}}{1-p}$$

alors que la valeur exacte de cette intégrale est

$$\frac{\pi}{2}\left[\frac{p^{a-1}}{2} + p^a + p^{a+1} + p^{a+2} + \ldots\right] = \frac{\pi}{4}p^{a-1}\frac{1+p}{1-p}$$

En effet, en l'écrivant, après multiplication par p:

$$\int_0^\infty \frac{p\sin x}{1-2p\cos x+p^2}\frac{\cos ax}{x}dx = \frac{\pi}{4}p^a\frac{1+p}{1-p},$$

il suffit de développer le premier facteur de la fonction à intégrer

$$\frac{p\sin x}{1-2p\cos x+p^2} = \sum_{k=1}^\infty p^k \sin kx$$

pour retrouver à l'aide de l'intégrale (1) le développement du second membre de l'équation:

$$\frac{\pi}{4}\, p^a \frac{1+p}{1-p} = \frac{\pi}{2}\left[\frac{p^a}{2} + p^{a+1} + p^{a+2} + \ldots\right].$$

C'est cherchant à mettre sous forme d'intégrale définie le terme général de la série de LAMBERT modifié par CLAUSEN:

$$\frac{1+x^n}{1+x^n}\, x^{n^2} = \frac{4}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sin a \cos (n+1)\, a}{1-2x^n \cos a + x^{2n}}\, \frac{da}{a}$$

que j'ai aperçu cette erreur.

La rectification devrait naturellement s'étendre à tout le N°. 12 de la méthode 41, dont fait partie l'intégrale précitée, et à toute autre application des formules générales de la page 134.

Dit schrijven was in handen gesteld van den Heer J. C. KLUYVER, die daaromtrent het volgende mededeelde:

De opmerkingen van den Heer WILLIOT zijn over het algemeen juist. In het Exposé de la Théorie etc. van BIERENS DE HAAN staat werkelijk blz. 639

$$\int_0^\infty \frac{\sin x}{1-2p\cos x + p^2} \cdot \frac{\cos ax}{x}\, dx = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{p^{a-1}}{1-p}$$

en dit is onjuist, zoowel als a geheel is of niet geheel.

De Heer WILLIOT geeft nu als antwoord:

$$\frac{\pi}{4}\, p^{a-1}\, \frac{1+p}{1-p},$$

en dat is goed voor a geheel.

Hij had intusschen wel kunnen opmerken, dat ook deze uitkomst voor niet-geheele a vervalt, en dat men heeft voor alle mogelijke positieve a:

$$p < 1: \quad \frac{\pi}{4} \cdot \frac{p^{[a-\delta]} + p^{[a+\delta]}}{1-p}$$

$$p > 1: \quad \frac{\pi}{4} \cdot \frac{p^{[a-\delta]} + p^{[a+\delta]}}{p\,(p-1)}$$

(Hier beteekent $[a]$ het grootste geheel kleiner dan a).

Wiskunde. — De Secretaris biedt, namens den Heer K. BES voor de Werken aan een verhandeling, getiteld: „*La dépendance ou l'indépendance d'un système d'équations algébriques.*" De Voorzitter verzoekt de Heeren KLUYVER en W. KAPTEYN om daarover verslag uit te brengen in de volgende vergadering.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer A. F. HOLLEMAN: 1°. „*Leerboek der anorganische Chemie*", 2e druk en 2° het Academisch Proefschrift van den Heer J. P. VAN LOON: „*Eenige waarnemingen over Benzidine-omzetting.*"

De vergadering wordt gesloten.

(8 October 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING van Zaterdag 31 October 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 428.

Verslag van den Heer J. C. SCHOUTE over zijne onderzoekingen aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg", p. 429.

Verslag van de Heeren J. C. KLUYVER en W. KAPTEYN over eene verhandeling van den Heer K. BES: „La dépendance ou l'indépendance d'un système d'équations algébriques", p. 431.

J. C. KLUYVER: „Reeksen afgeleid uit de reeks $\sum \frac{\mu(m)}{m}$", p. 432.

F. A. F. C. WENT. Aanbieding eener verhandeling, getiteld: „Krulloten en versteende vruchten van de Cacao in Suriname", p. 439.

J. D. VAN DER WAALS: „Het evenwicht van een vast lichaam met een fluïde phase, voornamelijk in de nabijheid van den kritischen toestand", p. 439.

G. GRIJNS: „Over den Ascusvorm van Aspergillus fumigatus Fresenius". (Aangeboden door den Heer F. A. F. C. WENT) p. 454.

W. VAN BEMMELEN: „Het krachtsveld van de dagelijksche schommeling der magnetische storingskracht". (Aangeboden door den Heer J. P. VAN DER STOK), p. 456.

J. H. BONNEMA: „Een stuk kalksteen der ceratopyge-zonen uit het Nederlandsche diluvium". (Aangeboden door den Heer K. MARTIN), p. 462.

J. P. KUENEN: „Over het kritisch mengpunt van twee vloeistoffen". (Aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS), p. 468.

HANS STRAHL: „Die Rückbildung der Uterusschleimhaut nach dem Wurf bei Tarsius spectrum". (Aangeboden door den Heer A. A. W. HUBRECHT), p. 473.

G. A. VAN RIJNBERK: „Over het in centripetale richting afsterven van sensibele huidgebieden". (Aangeboden door den Heer C. WINKLER), p. 475.

C. WINKLER en G. A. VAN RIJNBERK: „Over functie en bouw van het rompdermatoom" (IV), p. 477.

R. O. HERZOG: „Over de werking van Emulsine", (Aangeboden door den Heer C. A. PEKELHARING), p. 486.

J. J. VAN LAAR: „Over de geduante van het realizeerbare gedeelte der smeltlijn bij binaire mengsels van isomorphe stoffen" (2e mededeeling). (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 494. (Met één plaat).

C. SANDERS: „Bijdragen tot de astronomische plaatsbepaling op de Westkust van Afrika (II)". (Aangeboden door den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN), p. 509.

J. E. VERSCHAFFELT: „Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VIII. Het ψ-vlak in de nabijheid van een binair mengsel dat zich als een enkelvoudige stof gedraagt". (Aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES), p. 523 (Met één plaat).

W. H. KEESOM: „Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. III. Over het bepalen van isothermen tusschen 60 en 140 atmosferen, en tusschen — 15° en + 60° C.", p. 533. — IV. „Isothermen van zuiver koolzuur tusschen 25° en 60° en tusschen 60 en 140 atmosferen" p. 544. — V. „Isothermen van mengsels met de moleculairgehalten 0.1047 en 0.1996 aan zuurstof en het vergelijken van deze met die van zuiver koolzuur". (Aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES), p. 556. (Met één plaat).

Aanbieding van boekgeschenken, p. 567.

Ingekomen zijn:

a. Bericht van den Heer HUBRECHT dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen en van den Heer J. ZEEMAN, dat hij voorloopig door ongesteldheid verhinderd is ter vergadering te komen.

b. Schrijven van de Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien inhoudende verzoek om adhaesie aan een voorstel tot wijziging der statuten van de Associatie der Akademies. De Voorzitter licht het voorstel toe, dat bedoelt voortaan zoowel den vice-president als den president der internationale Associatie te doen benoemen door de het Voorzitterschap waarnemende Akademie. Bij de tegenwoordige regeling is het mogelijk dat het vice-presidium gedurende geruimen tijd onvervuld moet blijven. Op voorstel van den Voorzitter besluit de Vergadering hare adhaesie te schenken aan de voorgestelde wijziging.

c. Afdruk van een door den Nederlandschen bond van Horlogemakers aan den Minister van Binnenlandsche Zaken gezonden adres om invoering van een gelijke tijdsbepaling voor geheel Nederland en om betere bekendmaking van den juisten tijd in verschillende plaatsen. Hoewel de Voorzitter deze zaak om verschillende redenen van groot gewicht acht, meent hij haar in dit stadium niet bij de Afdeeling aanhangig te moeten maken. Hij stelt daarom voor de circulaire voor kennisgeving aan te nemen. Aldus wordt besloten.

d. Uitnoodiging van de Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur te Breslau tot bijwoning van de herdenking van haar 100-jarig bestaan op 17 December a.s. Daar geen der aanwezige leden zich aanbiedt de Akademie te vertegenwoordigen, wordt besloten de uitnoodiging met een brief van gelukwensch te beantwoorden.

e. Circulaire van den Heer ANDRÉS GARCHITORENA te Manilla inhoudende verzoek om opgave van de namen van beroemde mannen waardig om opgenomen te worden in een door hem te vervaardigen symbool van de eenheid der menschelijke samenwerking. De Vergadering verklaart zich op voorstel van den Voorzitter incompetent de haar opgedragen taak te aanvaarden,

f. Schrijven van den Heer J. C. SCHOUTE ter begeleiding van een rapport over zijn verblijf aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg. Het rapport dat opgenomen zal worden in het verslag der vergadering luidt als volgt:

Plantenkunde. — Verslag van de onderzoekingen van Dr. J. C. SCHOUTE, gedurende zijn verblijf aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg verricht.

Gedurende mijn verblijf aan 's Lands Plantentuin te Buitenzorg, van 2 Febr. tot 26 Juni 1903, heb ik mij in hoofdzaak bezig gehouden met een onderzoek aangaande den diktegroei der palmen. Onze kennis van dit zoo merkwaardige onderwerp is voor 't grootste deel te danken aan een onderzoek van EICHLER, dat verschenen is in de Sitzungsberichte der k. Pr. Akad. der Wiss. zu Berlin in het jaar 1886.

Hoewel EICHLER als een der uitnemendste onderzoekers bekend staat, en ook dit onderzoek wat het anatomisch gedeelte betreft, uitstekend is, zoo valt het niet te loochenen, dat zijn voorstellingen aangaande het voorkomen en den aard van den diktegroei vele onjuistheden bevatten. Dit is echter in 't geheel niet te verwonderen, als men nagaat welk materiaal aan palmenstammen den onderzoeker in Europa ten dienste staat. Een vernieuwd onderzoek was dus wel noodzakelijk, daar ook door latere schrijvers deze onjuistheden en leemten niet waren verbeterd en aangevuld. Slechts waren eenige directe metingen aan palmenstammen gedaan in eenige botanische tuinen, doch deze metingen waren te gering in aantal en aan onvoldoend materiaal verricht, zoodat ook dit niet veel meer heeft opgeleverd dan de zekerheid dat sommige Palmen in de dikte groeien.

Voor een nader onderzoek was Buitenzorg nu zeker een bij uitstek geschikte plaats, daar zeker nergens ter wereld zulk een rijk materiaal van Palmen gevonden wordt als daar. De tijd van mijn verblijf liet uit den aard der zaak de methode der directe meting niet toe; deze methode zou trouwens in ieder geval zeer bezwaarlijk zijn wegens den langen levensduur van vele vormen, waardoor de waarnemingsserieën zich over een lange reeks van jaren zouden moeten uitstrekken. Ik paste dus een andere methode toe, waarbij van een zelfde soort verschillende individuen gemeten werden. Door 't maken van graphische voorstellingen werd bij voldoende materiaal dan een goed inzicht verkregen in de grootte en den duur van den diktegroei. Op deze wijze gelukte het mij van een 90-tal soorten gegevens te verkrijgen. Het is mij daarbij gebleken dat een groot aantal, bijna $^2/_3$ der onderzochte species hoegenaamd geen diktegroei bezaten; hiertoe behoorden vele dunnere vormen, doch ook dikkere, zelfs tot zeer dikke vormen toe, zooals bijv. Metroxylon Rumphii Mart., waarvan de stam tot 1 M. dik kan zijn. Omgekeerd bevonden zich onder die soorten die wel een diktegroei vertoonden zeer kleine

vormen wier stam de dikte van 1 cM. niet bereikt. Ook de geaardheid van den diktegroei was zeer verschillend; sommige soorten vertoonden een uiterst minimalen diktegroei, die ook spoedig geheel ophield, terwijl bij andere soorten de diktegroei zeer lang aanhield en de stam daarbij een diameter bereikte die tot twee-, bij één soort zelfs tot vijfmaal zoo groot was als de oorspronkelijke. In 't algemeen is dus de diktegroei der palmen veel minder algemeen en waar hij voorkomt veel zwakker dan men tot dusverre aannam. Toch neemt dit van de belangrijkheid van het verschijnsel zelf weinig of niets weg.

Van enkele der onderzochte soorten werd materiaal verzameld ten behoeve van een anatomisch onderzoek, terwijl van alle herbariummateriaal werd meegenomen voor nauwkeurige determinatie.

In de tweede plaats heb ik de stamvorming onderzocht van eenige boomvarens. Het bleek daarbij ten eerste dat bij Hemitelia latebrosa Mett., en waarschijnlijk ook bij Hemitelia crenulata Mett., een diktegroei voorkomt analoog aan dien der Palmen; iets wat tot dusverre bij varens nog niet gevonden was. Bij den eigenaardigen bouw der varenstammen met periphere stevigheidsweefsels is dit zeker een opmerkelijk verschijnsel, dat een nauwkeurig anatomisch onderzoek verdient. Ten tweede werd bij de laatstgenoemde soort een hoogst eigenaardige, vertakte schijnstam aangetroffen, een voorbeeld van een tot dusver niet beschreven wijze van stamvorming in 't planten-rijk. Ook van deze twee soorten werd materiaal voor nader onderzoek verzameld.

Eindelijk heb ik mij nog met eenige kleinere onderwerpen bezig gehouden waarvan ik hier twee noem: ten eerste de stamvorming van Pandanus, en ten tweede de niet geotropisch gevoelige wortels. Omtrent den Pandanusstam werd de meening geheel bevestigd di ik reeds vroeger had uitgesproken (Flora, Bd 92, 1903, bl. 32), d bij Pandanus geen diktegroei voorkomt en dat de stamvorming zi geheel aansluit bij die van Iriartea. Van de niet geotropisch gevoeli wortels werd chroomzuurmateriaal verzameld om deze later te ond zoeken in verband met de otolithen-theorie van NEMEČ en HABERLAN

Het spreekt van zelf dat ik mij het verblijf in de tropen ve ten nutte heb gemaakt door het verzamelen van botanisch me waardige objecten, voorzoover de tijd dat toeliet.

Mijn verblijf te Buitenzorg werd tweemaal onderbroken: ee voor een bezoek aan den bergtuin en het oerwoud van 's La Plantentuin te Tjibodas, waar ik het materiaal voor de studie d boomvarens vond, en de tweede keer voor een reis over Java, waar ik op eenige punten groeiende Palmen. Waarnemingen kon doen aangaande in 't w

GRONINGEN, 19 October 1903.

DR. J. C. SCHOUTE.

Wiskunde. — De Heer J. C. KLUYVER brengt ook namens den Heer W. KAPTEYN het volgende verslag uit over eene verhandeling van den Heer K. BES, getiteld: „*La dépendance ou l'indépendance d'un système d'équations algébriques.*"

In deze verhandeling stelt de heer BES zich de vraag: wanneer zijn m homogene vergelijkingen met n onbekenden werkelijk onafhankelijk van elkaar, en wanneer zijn een of meer dezer vergelijkingen een gevolg van de overigen. Wanneer het aantal der vergelijkingen gelijk of kleiner is dan dat der onbekenden, is van een theoretisch standpunt het antwoord niet moeielijk te geven. Bij afhankelijkheid moet de eliminatie van $m-1$ onbekenden tot een identieke vergelijking leiden. Samengestelder wordt de vraag, als het aantal der vergelijkingen dat der onbekenden overtreft. In hoofdzaak bepaalt de schrijver zich tot het laatste geval: $m \geqq n$. Bij zijn onderzoek, gaat hij op niet-homogene vergelijkingen over, en achtereenvolgens beschouwt hij: twee vergelijkingen met één onbekende, drie vergelijkingen met twee onbekenden, twee vergelijkingen met twee onbekenden. Voornamelijk zijn daarbij de vergelijkingen van den tweeden graad onderzocht. Verder behandelt hij nog stelsels van vier, drie of twee vergelijkingen van den eersten graad met drie onbekenden.

In het laatste hoofdstuk vindt men opmerkingen aangaande de afhankelijkheid van „algebraïsche functies", beter ware gezegd algebraïsche vormen, want bedoeld zijn de eerste leden der op nul herleide vergelijkingen. Er wordt aangetoond, dat er afhankelijkheid tusschen deze vormen kan bestaan, zonder dat dit van de overeenkomstige vergelijkingen kan worden gezegd, terwijl gewezen wordt op den functionaal-determinant van JACOBI als een middel om te beslissen, of een aantal vormen met een gelijk aantal veranderlijken al of niet van elkaar onafhankelijk zijn.

Uiteraard kunnen zulke onderzoekingen geen nieuwe uitkomsten opleveren. Zoo wordt er geen uitvoerig betoog gevorderd om te laten zien, dat twee kegelsneevergelijkingen alleen dan van elkaar afhangen, als de kegelsneden minstens een rechte lijn gemeen hebben. En ook het opsporen der voorwaarde, waaronder een rechte lijn door een der snijpunten van twee kegelsneden gaat, is geen nieuw vraagstuk. Maar de schrijver brengt al deze dingen in verband met door hem zelf uitgedachte en in vorige verhandelingen uiteengezette methoden en notaties betreffende eliminatie-problemen, en ten einde hem nu de gelegenheid te bieden, ook dit deel van zijn werk ter

kennis van anderen te brengen, stellen wij voor ook deze verhandeling in de werken der Akademie op te nemen.

De conclusie van het verslag om deze verhandeling op te nemen in de Werken der Akademie wordt goedgekeurd.

Wiskunde. — De Heer KLUYVER doet eene mededeeling over:

„*Reeksen, afgeleid uit de reeks* $\Sigma \frac{\mu(m)}{m}$."

Met $\mu(m)$ is bedoeld eene rekenkundige functie van het geheele getal m, die nul is, zoodra m deelbaar is door een kwadraat, en die overigens gelijk is aan $+1$ of aan -1, naar gelang m een produkt is van een even of van een oneven aantal priemgetallen.

De reeks

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m)}{m} = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - \frac{1}{5} + \frac{1}{6} \cdots\cdots + \frac{1}{26} - \frac{1}{29} - \frac{1}{30} \cdots\cdot$$

werd door EULER beschouwd, die tot het besluit kwam, dat zij convergeerde naar nul, eene stelling pas kort geleden bewezen door VON MANGOLDT (1897) en door LANDAU (1899).

In deze mededeeling zal worden aangetoond, dat men uit de reeks van EULER op ontelbare wijzen, eene oneindig groote groep van termen kan afzonderen, zoodanig dat elk dezer groepen voor zich opnieuw eene convergente reeks vormt.

Men kan namelijk eene lineaire congruentie

$$x \equiv h \;.\;.\;.\;.\;.\; (mod.\ b)$$

onderstellen, en in de reeks van EULER alleen die termen behouden, wier noemers aan deze congruentie voldoen.

Uit de reeks

$$T_{1,0} = \sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m)}{m}$$

wordt dan de nieuwe reeks

$$T_{b,h} = \sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{\mu(mb+h)}{mb+h}$$

verkregen, en men zal vinden, dat deze reeks heeft eene bepaalde som, wat ook de geheele getallen b en h $(h < b)$ mogen zijn.

Beschouw eerst het geval $h = 0$ en stel, dat b een priemgetal is. Daar het noodig is om uit te gaan van eindige reeksen, schrijven wij als g een willekeurig gegeven getal is,

$$T^g_{b,0} = \sum_{m=1}^{mb<g} \frac{\mu(mb)}{mb} \quad , \quad T^g_{b,h} \sum_{m=0}^{mb+h<g} \frac{\mu(mb+h)}{mb+h}.$$

Daar $\mu(mb)$ gelijk is aan $-\mu(m)$ of wel aan nul, naar gelang m niet of wel deelbaar is door b, hebben wij

$$T^g_{b,0} = -\frac{1}{b}\sum_{h=1}^{h=b-1} T^{\frac{g}{b}}_{b,h} = -\frac{1}{b}\left(T^{\frac{g}{b}}_{1,0} - T^{\frac{g}{b}}_{b,0}\right),$$

of

$$T^g_{b,0} = -\frac{1}{b} T^{\frac{g}{b}}_{1,0} + \frac{1}{b} T^{\frac{g}{b}}_{b,0}, \quad \ldots\ldots \quad (A)$$

en op dezelfde wijze

$$T^{\frac{g}{b}}_{b,0} = -\frac{1}{b} T^{\frac{g}{b^2}}_{1,0} + \frac{1}{b} T^{\frac{g}{b^2}}_{b,0},$$

$$T^{\frac{g}{b^2}}_{b,0} = -\frac{1}{b} T^{\frac{g}{b^3}}_{1,0} + \frac{1}{b} T^{\frac{g}{b^3}}_{b,0},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Aannemende, dat het getal g ligt tusschen b^α en $b^{\alpha+1}$, volgt er uit deze vergelijkingen

$$T^g_{b,0} = -\sum_{k=1}^{k=\alpha} \frac{1}{b^k} T^{\frac{g}{b^k}}_{1,0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (B)$$

Nu blijkt uit de identiteit

$$1 = \sum_{m=1}^{m<g} \mu(m) \left[\frac{g}{m}\right],$$

dat

$$\sum_{m=1}^{m<g} \frac{\mu(m)}{m}$$

altijd kleiner is dan 2, en daarom heeft men volgens de vergelijking (B)

$$\left| T^g_{b,0} \right| < \frac{2}{b-1}$$

hoe groot g moge zijn. Dit in aanmerking nemende, leidt men af uit vergelijking (A)

$$T_{b,0} = \underset{g=\infty}{Lim}\, T^{g}_{b,0} = 0.$$

Het hier gegeven bewijs kan licht worden uitgebreid tot het geval, dat b geen priemgetal is, maar een produkt van ongelijke priemfactoren. Kwadratische factoren zijn uitgesloten, want dan is $T_{b,0}$ identiek gelijk nul.

Laat c zijn een priemgetal, niet deelbaar op het produkt b, dan zal men in plaats van de vergelijking (A) kunnen stellen de vergelijking

$$T^{g}_{bc,0} = -\frac{1}{c}\, T^{\frac{g}{c}}_{b,0} + \frac{1}{c}\, T^{\frac{g}{c}}_{bc,0},$$

en het zal blijken, dat $T^{g}_{bc,0}$ tot nul nadert, als men kan aantoonen, dat $\underset{g=\infty}{Lim}\, T^{g}_{b,0} = 0$. Nu geldt deze laatste stelling voor eenig priemgetal b, en daarom moet zij juist blijven, als men achtereenvolgens b met andere priemgetallen c vermenigvuldigt.

Om de reeksen $T_{b,h}$ te onderzoeken, beschouwen wij de funktiereeks

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m) z^m}{1-z^m}.$$

Blijkbaar convergeert deze voor $|z| < 1$, en als men iederen term in eene machtreeks ontwikkelt, vindt men

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m) z^m}{1-z^m} = \sum_{m=1}^{m=\infty} z^m \sum_{d/m} \mu(d) = z,$$

want de som $\sum\limits_{d/m} \mu(d)$, waarin de sommatie wordt uitgestrekt over alle deelers d van m, de eenheid en m zelf ingesloten, is nul behalve voor $m = 1$.

Op dezelfde wijze hebben wij door m in mb te veranderen

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(mb) z^{mb}}{1-z^{mb}} = \sum_{m=1}^{m=\infty} z^{mb} \sum_{d/m} \mu(bd).$$

Laat b zijn het produkt der priemgetallen $p_1, p_2, \ldots . p_j$, dan is $\sum\limits_{d/m} \mu(bd)$ nul, behalve voor die getallen m, welke zijn van den vorm:

$$p_1^{\alpha_1}\, p_2^{\alpha_2} \ldots p_j^{\alpha_j}, \text{ en in dat geval is } \sum_{d/m} \mu(bd) = \mu(b).$$

Derhalve is

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(mb) z^{mb}}{1-z^{mb}} = \mu(b) \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_j} z^{nb},$$

$$(n = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \ldots p_j^{\alpha_j})$$

welke vergelijking ook nog geldt, als b kwadratische factoren mocht hebben.

Door integratie leidt men hieruit af

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(m)}{m} \log(1-z^m) = -z$$

en

$$\sum_{m=1}^{m=\infty} \frac{\mu(mb)}{mb} \log(1-z^{mb}) = -\mu(b) \sum_{\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_j} \frac{z^{nb}}{nb},$$

en aftrekking dezer vergelijkingen geeft

$$\sum_{h=1}^{h=b-1} \sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{\mu(mb+h)}{mb+h} \log(1-z^{mb+h}) = -z + \mu(b) \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_j} \frac{z^{nb}}{nb}.$$

In deze vergelijking kan men nu substitueeren

$$\varrho = e^{2\pi i \frac{k}{b}},$$

waarin k beteekent een getal kleiner dan b en ondeelbaar met b, en daarna ϱ tot één laten naderen.

De rechterzijde gaat over in

$$-e^{2\pi i \frac{k}{b}} + \frac{\mu(b)}{b} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_j} \frac{1}{n} = -e^{2\pi i \frac{k}{b}} + \frac{\mu(b)}{b\left(1-\frac{1}{p_1}\right)\left(1-\frac{1}{p_2}\right)\ldots\left(1-\frac{1}{p_k}\right)} =$$

$$= -e^{2\pi i \frac{k}{b}} + \frac{\mu(b)}{\varphi(b)},$$

waar nu $\varphi(b)$ aangeeft, hoeveel getallen kleiner dan b met b ondeelbaar zijn.

De vergelijking kan na den grensovergang geschreven worden

$$\sum_{h=1}^{h=b-1} T_{b,h} \times \log\left(1 - e^{2\pi i \frac{hk}{b}}\right) = -e^{2\pi i \frac{k}{b}} + \frac{\mu(b)}{\varphi(b)} \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

en is geldig voor iedere waarde van k, ondeelbaar met b. Maar ook

voor de getallen k kleiner dan b en deelbaar met b kan eene dergelijke vergelijking worden gevonden.

Laat

$$\frac{k}{b} = \frac{k'}{b'}$$

zijn, waar nu k' ondeelbaar is met b', dan heeft men.

$$\sum_{h'=1}^{h'=b'-1} T_{b',h'} \times log\left(1 - e^{2\pi i \frac{h'k'}{b'}}\right) = -e^{2\pi i \frac{k'}{b'}} + \frac{\mu(b')}{\varphi(b')}.$$

Nu is blijkbaar voor alle getallen $h < b$, die voldoen aan de congruentie

$$h \equiv h' \ldots (mod.\ b'),$$

$$\sum_{h} T_{b,h} = T_{b',h'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (D)$$

en ook

$$\sum_{h} T_{b,h} \times log\left(1 - e^{2\pi i \frac{hk}{b}}\right) = T_{b',h'} \times log\left(1 - e^{2\pi i \frac{h'k'}{b'}}\right),$$

derhalve is, zoodra k deelbaar is met b,

$$\sum_{h=1}^{h=b=1} T_{b,h} \times log\left(1 - e^{2\pi i \frac{hk}{b}}\right) = -e^{2\pi i \frac{k}{b}} + \frac{\mu(b')}{\varphi(b')}, \quad . \quad . \quad (E)$$

mits in het linker lid alle termen, waar h deelbaar is door b', worden overgeslagen. Met deze beperking is de vergelijking (E) geldig voor alle waarden van k, want voor k ondeelbaar met b komt de vergelijking (C) terug.

Zoo zijn dus door $k = 1, 2, \ldots b - 1$ te stellen $b - 1$ vergelijkingen verkregen, waaruit voor de $b - 1$ grootheden $T_{b,h}$ eindige waarden in determinantvorm kunnen worden gevonden.

Eigenlijk zijn er meer vergelijkingen verkregen, dan er gevorderd worden, want de bestaanbare en de onbestaanbare stukken kunnen gescheiden worden.

Wij stellen

$$x - [x] - \frac{1}{2} = P(x),$$

zoodat $P(x)$ beteekent het gebroken gedeelte van het getal x verminderd met $\frac{1}{2}$. Alsdan is

$$log\,(1 - e^{2\pi i x}) = \frac{1}{2}\, log\, 4\, sin^2\, \pi x + i\, \pi\, P(x),$$

en de vergelijking (E) splitst zich in

$$\sum_{h=1}^{h=b-1} T_{b,h} \times \log 4 \sin^2 \pi \frac{hk}{b} = -2 \cos 2\pi \frac{k}{b} + 2 \frac{\mu(b')}{\varphi(b')}, \quad . \quad (F)$$

en

$$\sum_{h=1}^{h=b-1} T_{b,h} \times P\left(\frac{hk}{b}\right) = -\frac{1}{\pi} \sin 2\pi \frac{k}{b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (G)$$

In de vergelijking (F) is weder ondersteld, dat als

$$\frac{k}{b} = \frac{k'}{b'}$$

is, in het linker lid geen waarden van h deelbaar door b' worden gesubstitueerd. In de vergelijking (G) is deze beperking overbodig, omdat de ondoorloopende functie $P(x)$ voor geheele waarden van x nul wordt.

Daar de oplossingen der vergelijkingen (F) en (G) in het algemeen geen regelmaat of symmetrie schijnen te vertoonen, willen wij overgaan tot de behandeling van eenige bijzondere gevallen,

In het geval $b = 2$, heeft men onmiddellijk

$$T_{2,0} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \frac{1}{10} + \frac{1}{14} \ldots = 0,$$

$$T_{2,1} = 1 - \frac{1}{3} - \frac{1}{5} - \frac{1}{7} - \frac{1}{11} \ldots = 0,$$

Stellende $b = 3$ en substitueerende $k = 1$ in (G), vindt men

$$-\frac{1}{6} T_{3,1} + \frac{1}{6} T_{3,2} = -\frac{\sqrt{3}}{2\pi},$$

en daar

$$T_{3,1} + T_{3,2} = 0,$$

volgt er

$$T_{3,1} = 1 - \frac{1}{7} + \frac{1}{10} - \frac{1}{13} - \frac{1}{19} \ldots = \frac{3\sqrt{3}}{2\pi}$$

$$T_{3,2} = -\frac{1}{2} - \frac{2}{5} - \frac{1}{11} + \frac{1}{14} \ldots = -\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}.$$

Voor $b = 6$ heeft men volgens (D) dadelijk de vergelijkingen

$$T_{6,1} + T_{6,5} = T_{2,1} = 0, \quad T_{6,3} = T_{3,0} = 0, \quad T_{6,1} + T_{6,4} = T_{3,1} = \frac{3\sqrt{3}}{2\pi}$$

$$T_{6,2} + T_{6,4} = T_{2,0} = 0, \qquad T_{6,2} + T_{6,5} = T_{3,2} = -\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}$$

Voegen wij hierbij de betrekking, verkregen door $b = 6$, $k = 1$ te substitueeren in (G)

$$(T_{6,1} - T_{6,5})\, P\left(\frac{1}{6}\right) + (T_{6,2} - T_{6,4})\, P\left(\frac{2}{6}\right) = -\frac{1}{\pi} \sin\frac{\pi}{3},$$

dan komt er

$$T_{6,1} = 1 - \frac{1}{7} - \frac{1}{13} - \frac{1}{19} - \frac{1}{31} \ldots = -\frac{\sqrt{3}}{\pi}, \quad T_{6,2} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{14} + \frac{1}{26} + \frac{1}{38} \ldots = -\frac{\sqrt{3}}{2\pi},$$

$$T_{6,5} = -\frac{1}{5} - \frac{1}{11} - \frac{1}{17} - \frac{1}{23} \ldots = -\frac{\sqrt{3}}{\pi}, \quad T_{6,4} = +\frac{1}{10} + \frac{1}{22} + \frac{1}{34} + \frac{1}{46} \ldots = +\frac{\sqrt{3}}{2\pi}.$$

In het geval $b = 4$, is volgens (D)

$$T_{4,2} = T_{2,0} = 0,$$

$$T_{4,1} + T_{4,3} = T_{2,1} = 0,$$

terwijl de substitutie $b = 4$, $k = 1$ in (G) geeft

$$T_{4,1} \times P\left(\frac{1}{4}\right) + T_{4,3} \times P\left(\frac{3}{4}\right) = -\frac{1}{\pi},$$

zoodat men vindt

$$T_{4,1} = 1 - \frac{1}{5} - \frac{1}{13} - \frac{1}{17} + \frac{1}{21} \ldots = \frac{2}{\pi},$$

$$T_{4,3} = -\frac{1}{3} - \frac{1}{7} - \frac{1}{11} + \frac{1}{15} \ldots = -\frac{2}{\pi}.$$

Men heeft alzoo

$$\sum_{m=0}^{m=\infty} \left[\frac{\mu(4m+1)}{4m+1} - \frac{\mu(4m+3)}{4m+3}\right] = \frac{4}{\pi}$$

eene uitkomst, die kan vergeleken worden met de reeks van LEIBNITZ

$$\sum_{m=0}^{m=\infty} \left[\frac{1}{4m+1} - \frac{1}{4m+3}\right] = \frac{\pi}{4}.$$

De reeksen $T_{5\,k}$ eindelijk kan men berekenen, als men in (F) substitueert $b=5$, $k=1$ en in (G) $b=5$, $k=1$, $k=2$. Op deze wijze komen er drie vergelijkingen:

$$(T_{5,1} + T_{5,4}) \log 4 \sin^2\frac{\pi}{5} + (T_{5,2} + T_{5,3}) \log 4 \sin^2\frac{2\pi}{5} = -2\cos\frac{2\pi}{5} - \frac{1}{2},$$

$$(T_{5,1} - T_{5,4})\, P\left(\frac{1}{5}\right) + (T_{5,2} - T_{5,3})\, P\left(\frac{2}{5}\right) = -\frac{1}{\pi} \sin^2\frac{2\pi}{5},$$

$$(T_{5,1} - T_{5,4})\, P\left(\frac{2}{5}\right) + (T_{5,2} - T_{5,3})\, P\left(\frac{1}{5}\right) = -\frac{1}{\pi} \sin^2\frac{4\pi}{5},$$

waaraan nog toegevoegd kan worden de vergelijking

$$T_{5,1} + T_{5,2} + T_{5,3} + T_{5,4} = -T_{5,0} = 0.$$

De oplossing dezer vergelijkingen geeft

$$T_{5,1} = 1 + \frac{1}{6} - \frac{1}{11} + \frac{1}{21} + \frac{1}{26} + \ldots = \frac{1}{2\pi}(3 \sin 72^\circ + \sin 36^\circ) - \frac{1 + 4 \cos 72^\circ}{8 \log 2 \sin 18^\circ} = + 1.128,$$

$$T_{5,2} = -\frac{1}{2} - \frac{1}{7} - \frac{1}{17} + \frac{1}{22} - \frac{1}{37} \ldots = \frac{1}{2\pi}(\sin 72^\circ - 3 \sin 36^\circ) + \frac{1 + 4 \cos 72^\circ}{8 \log 2 \sin 18^\circ} = - 0{,}710,$$

$$T_{5,3} = -\frac{1}{3} - \frac{1}{13} - \frac{1}{23} + \frac{1}{33} + \frac{1}{38} \ldots = \frac{1}{2\pi}(- \sin 72^\circ + 3 \sin 36^\circ) + \frac{1 + 4 \cos 72^\circ}{8 \log 2 \sin 18^\circ} = - 0.452,$$

$$T_{5,4} = + \frac{1}{14} - \frac{1}{19} - \frac{1}{29} + \frac{1}{34} + \frac{1}{39} \ldots = \frac{1}{2\pi}(- 3 \sin 72^\circ - \sin 36^\circ) - \frac{1 + 4 \cos 72^\circ}{8 \log 2 \sin 18^\circ} = + 0.034.$$

Bij wijze van numerieke proef berekende ik rechtstreeks $T_{5,h}^{100}$. De uitkomsten waren in volgorde: +1.123, —0.685, —0.449, +0.036. Uit deze weinige bijzondere gevallen zal het duidelijk zijn, dat de vergelijkingen (F) en (G) altijd veroorloven $T_{b,h}$ te berekenen, en het feit, dat eene dergelijke reeks steeds eene eindige som heeft, kan met min of meer recht aldus worden uitgedrukt: Onder alle getallen zonder kwadratische factoren kleiner dan een gegeven groot getal g, die voldoen aan eene bepaalde congruentie

$$x \equiv h \ \ldots \ (mod.\ b)$$

zijn degene, welke gelijk zijn aan het produkt van een even aantal priemfactoren, vrijwel even talrijk als die, waarvan het aantal priemfactoren oneven is.

Plantenkunde. — De Heer WENT spreekt over „*Krulloten en versteende vruchten van de Cacao in Suriname*" en biedt hierover eene verhandeling aan voor de Werken der Akademie.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS doet eene mededeeling over: „*Het evenwicht van een vast lichaam met een fluïde phase, voornamelijk in de nabijheid van den kritischen toestand.*"

Naar aanleiding van de waarnemingen van Dr. A. SMITS, in het verslag der Septembervergadering door BAKHUIS ROOZEBOOM aangeboden, heb ik met laatstgenoemde een gesprek gehouden, voornamelijk betreffende de vraag of en op welke wijze bij gegeven temperatuur

de vloeistofevenwichten en de gasevenwichten, welke naast een vaste phase bestaan kunnen, tengevolge van de continuiteit tusschen vloeistof en gas, door een theoretische kromme vereenigd moeten worden gedacht. Het is in overeenstemming met den wensch van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM, dat ik de volgende opmerkingen mededeel.

Denken wij het ψ-vlak van een binair mengsel, anthrachinon en ether, waarbij ether als tweede stof fungeert, bij een temperatuur even boven T_k voor ether. Er is dan een vloeistof-dampplooi, die aan de zijde voor ether gesloten is.

Voegen wij daaraantoe de ψ-lijn of het ψ-vlak voor den vasten toestand; de ψ-lijn als de vaste toestand een onveranderlijke samenstelling bezit. Mocht slechts zuivere anthrachinon in den vasten toestand mogelijk zijn dan ligt deze ψ-lijn in het vlak, waarvoor $x = 0$ is. Voor de aanschouwelijkheid zullen wij bij onze eerste beschrijving van deze onderstelling uitgaan. Men vindt dan de phasen welke met het vaste anthrachinon coëxisteeren, door een vlak te laten rollen over het ψ-vlak en de bijgevoegde ψ-lijn.

Wegens de geringe samendrukbaarheid van het vaste lichaam kunnen wij, tenzij de drukking excessief hoog zou zijn, een kegelvlak beschrijven, dat ons de coëxisteerende phasen doet vinden, n.l. een kegelvlak welks top ligt in het punt $x=0$, $v=v_s$ en $\psi=\psi_s$ als v_s het molekulair volume van het vaste anthrachinon voorstelt en ψ_s de waarde der vrije energie, beide bij de beschouwde temperatuur. De aanrakingskromme van den het ψ-vlak omhullenden kegel geeft dan de coëxisteerende phasen.

Nu kunnen er drie gevallen zijn voor den gang van deze aanrakingskromme, 1°. zij zou geheel kunnen blijven buiten de vloeistof-dampplooi en dus een volkomen continue lijn kunnen vormen. 2°. Zij zou door die plooi kunnen heengaan, in welk geval een gedeelte dier kromme gasphasen en een ander gedeelte vloeistofphasen zou aangeven, welke twee gedeelten door een derde gedeelte tusschen de connodale lijn gelegen en metastabiele en labiele phasen voorstellende, vereenigd kunnen worden en 3°. zij zou als overgangsgeval de connodale lijn der dwarsplooi kunnen aanraken in een punt, dat, zooals straks zal blijken, het plooipunt zijn zal.

Omtrent den loop van het vloeistofgedeelte van de aanrakingskromme kunnen wij reeds onmiddellijk, al zal dit in het vervolg op andere wijze nog scherper kunnen uitgedrukt worden, besluiten, dat twee gevallen zullen kunnen voorkomen. De aanrakingskromme zal n.l. van het punt af, waar zij op de connodale lijn het vloeistofgedeelte van het ψ-vlak binnentreedt bij toenemenden druk zich al meer en meer naar afnemende waarden van x heen bewegen om

ten slotte bij $x = 0$ te eindigen — of zij kan zich naar wassende waarden van x heen bewegen.

Teekent men de ψ-lijn voor $x = 0$ en voegt men een stukje

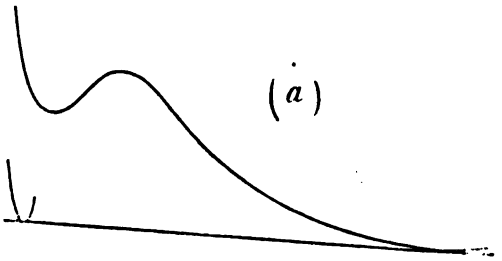


fig. 1 (*a*)

van de ψ-lijn voor het vaste lichaam aan de teekening toe, dan zal als dit stukje den stand (*a*) heeft, dus als het volume van het vaste lichaam kleiner is dan dat van de vloeistof, er slechts één dubbelraaklijn te trekken zijn en wel een coëxisteerende gasphase aangevende. Heeft daarentegen het toegevoegde stukje ψ-lijn voor de vaste phase den stand (*b*), dus als het volume der vaste phase

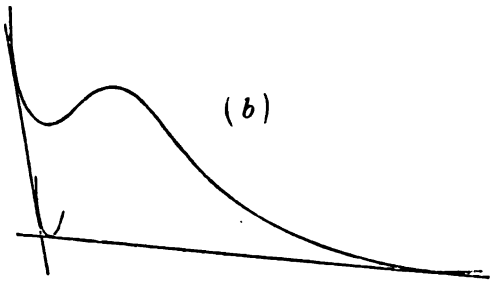


fig. 1 (*b*)

grooter is dan dat der vloeistof, dan kunnen twee dubbelraaklijnen worden getrokken. Bij geringen druk zal er dan een coëxisteerende gasphase en bij hoogen druk een coëxisteerende vloeistof bestaan. In dit laatste geval zal het vloeistofgedeelte der bovengenoemde aanrakingskromme zich bij toenemen der drukking naar punten bewegen waarvoor x afneemt.

Voor een aanrakingskromme, welke door de plooi van het ψ-vlak heengaat, geldt natuurlijk de eigenschap dat de drukking voor de twee punten, waarin zij de connodale lijn der dwarsplooi ontmoet, evengroot is. Laat men nl. een dubbelraakvlak rollen gelijktijdig over de ψ-lijn der vaste stof, of het ψ-vlakje der vaste stof, en over het gasgedeelte van het ψ-vlak van het binaire mengsel, dan zal als dat

raakvlak een punt der binodale lijn van de dwarsplooi ontmoet, dit raakvlak het ψ-vlak ook aanraken in een punt van den anderen tak der binodale lijn, en wel in een punt dat een vloeistofphase voorstelt. Dan zijn dus drie phasen in evenwicht. De druk, welke dan heerscht is dus de driephasen-druk bij de gegeven temperatuur. Mocht de temperatuur zoodanig zijn dat de aanrakingskromme niet meer door de plooi gaat, dan bestaat bij die waarde van T geen driephasen-druk meer. Voor het tusschengeval is het vaste lichaam in evenwicht met twee phasen, welke aan elkander zijn gelijk geworden, en zijn de beide punten der connodale lijn, welke de aanrakingskromme met deze gemeen heeft, in het plooipunt samengevallen.

Bijzonderheden omtrent den loop der aanrakingskromme, worden gevonden uit de differentiaalvergelijking van p als x en T verandert. Stellen wij de samenstelling en het molekulairvolume van het vaste lichaam voor door x_s en v_s, en die der coëxisteerende phase, hetzij deze een gasphase of een vloeistofphase is, door x_f en v_f, dan kan deze vergelijking onder den volgenden vorm gebracht worden, welke volkomen analoog is aan die, welke voor de coëxisteerende phasen van een binair mengsel geldt:

$$v_{sf}\, dp = (x_s - x_f)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_f^2}\right)_{pT} dx_f + \frac{W_{sf}}{T}\, dT$$

Voor de beteekenis van v_{sf} en W_{sf} verwijs ik naar Cont. II, pag. 107 enz. Houdt men T standvastig dan heeft men voor den gang van p de differentiaal-vergelijking:

$$v_{sf}\frac{dp}{dx_f} = (x_s - x_f)\left(\frac{d^2\zeta}{dx_f^2}\right)_{pT}$$

Zoolang de aanrakingskromme niet door de plooi heengaat is $\frac{d^2\zeta}{dx^2}$ steeds positief. Ik blijf den naam van aanrakingskromme bezigen voor wat eigenlijk ook een connodale lijn is op het ψ-vlak van het binaire mengsel — en wel die, welke haar tweeden of geconjugeerden tak op het ψ-vlak van den vasten toestand heeft. Mocht in vasten toestand slechts de zuivere eerste stof (wij denken in ons geval aan anthrachinon) voorkomen, dan is $x_s = 0$. Maar ook als x_s variabel zou zijn, geldt dezelfde differentiaal-vergelijking. Voor het geval van anthrachinon en ether is bij coëxisteerende vloeistof- en gasphasen de waarde van x in de gasphase grooter dan die der vloeistofphase, of $x_2 > x_1$. Het laat zich dan verwachten, dat de waarde van x_s in den vasten toestand à fortiori kleiner zal zijn dan die der daarmede coëxisteerende phase, hetzij deze laatste een gas- of een vloeistofphase

is. Dat nimmer uitzonderingen te wachten zijn, zouden wij niet mogen stellen. Maar in dit geval zullen wij wel als juist mogen aannemen, dat $x_s - x_f$ negatief is.

Wij hebben nu nog slechts het teeken van v_{sf} te kennen om het teeken van $\frac{dp}{dx_f}$ te kunnen afleiden.

De grootheid v_{sf} staat in de plaats van $(v_s - v_f) - (x_s - x_f)\left(\frac{dV_f}{dx_f}\right)_{pT}$ en stelt de volumevermindering voor per molekulaire hoeveelheid als een oneindig kleine hoeveelheid der vaste phase in de coëxisteerende overgaat bij standvastigen druk en standvastige temperatuur. Mocht die coëxisteerende phase een dampphase zijn, dan is zonder twijfel deze volumevermindering negatief. Maar deze grootheid kan ook positief zijn, en als men de reeks der drukkingen allerlei waarden laat doorloopen, en dus laat opklimmen van zeer klein tot zeer groot is er zeker eenmaal omkeering van teeken, en voor het geval dat de aanrakingskromme bij hoogen druk naar toenemende waarden van x gaat zelfs tweemaal omkeering van teeken.

Om dit aan te toonen, vragen wij eerst de geometrische beteekenis van v_{sf}. Zij het punt P de voorstelling van de vaste phase, met v_s en x_s als coördinaten — en het punt Q de voorstelling van de coëxisteerende fluïde phase met v_f en x_f als coördinaten. Trekken wij door Q de isopiëst en zoeken wij het punt P', waarin de raaklijn aan deze isopiëst van Q de lijn snijdt, welke door P evenwijdig aan de volume-as is getrokken, dan is $-v_{sf} = PP'$. Ligt het punt P' aan de positieve zijde van P dan is v_{sf} negatief. Voor het bijzondere geval dat de raaklijn aan de isopiëst van Q door P gaat, dan is $v_{sf} = 0$. Evenzoo zou v_{sf} positief zijn, als P' aan de negatieve zijde van P zou liggen.

Om het teeken van v_{sf} te kennen, moet dus de loop der lijnen van gelijken druk bekend zijn. In mijn „Ternaire stelsels I (verslag 22 Febr. 1902 pag. 550)" heb ik voor het analoge geval van een binair stelsel, waarbij de tweede component de laagste T_k heeft, in Fig. 2 den loop van isopiësten door de lijn $BEDD'E'B'$ voorgesteld. Aan de reproductie van deze figuur heb ik nog een andere isopiëst toegevoegd — en door het punt P_s de vaste phase voorgesteld. De toegevoegde isopiëst gaat door het plooipunt. Deze heeft een buigpunt iets rechts van het plooipunt. Daar elk der lijnen van gelijken druk een buigpunt heeft, is er een meetkundige plaats voor deze punten, welke ik in de teekening echter niet aangebracht heb. Zij loopt over de geheele breedte der figuur. Zoolang nu P_s aan de zijde der kleine volumes ligt van een isopiëst kunnen er twee

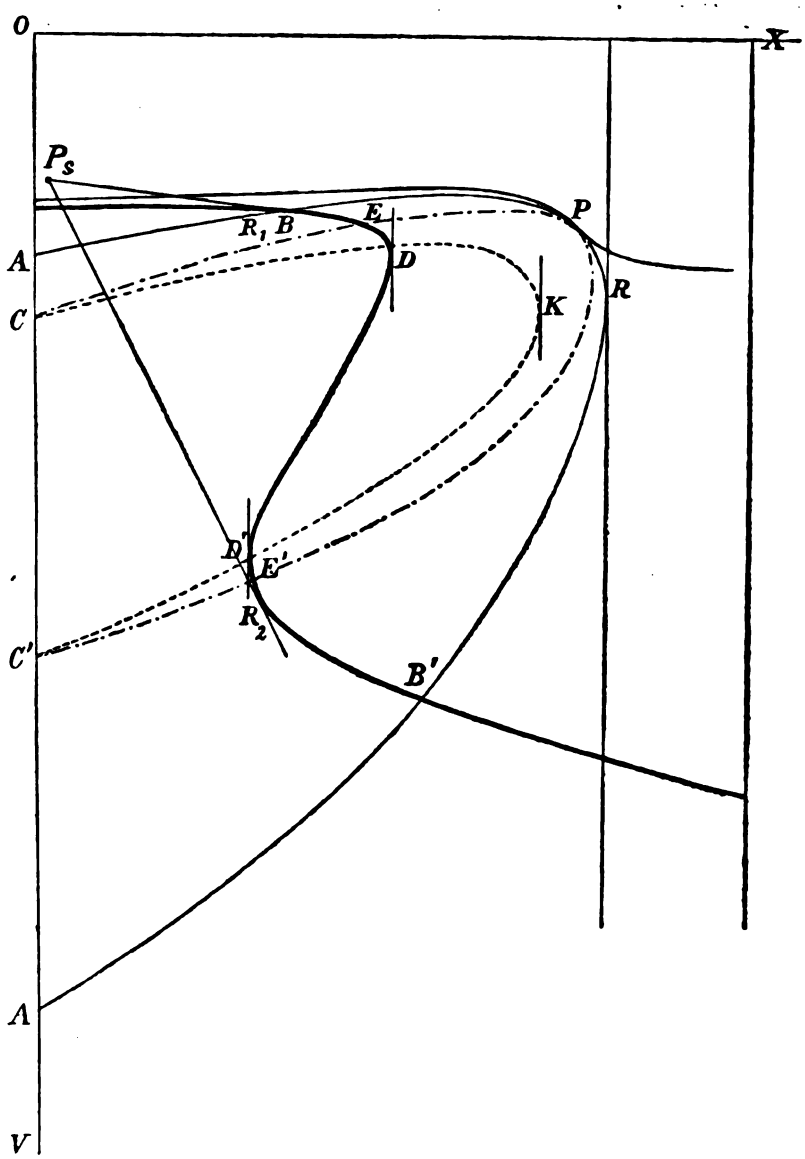


fig. 2.

raaklijnen uit P_s aan zulk een lijn getrokken worden. Deze raaklijnen raken de isopiëst in punten, die ter wederzijde van het buigpunt liggen; en voor deze raakpunten is $v_{sf} = 0$. Een andere isopiëst zal, het punt P_s onveranderd latende, twee andere raakpunten leveren. Wij kunnen dus voor elk punt P_s van een meetkundige plaats spreken, welke uit twee takken bestaat, waarvoor $v_{sf} = 0$ is. Lag het punt P_s bij grooter volume en dus aan de andere zijde van de isopiësten dan valt de mogelijkheid van het trekken van twee raak-

lijnen weg, en heeft de meetkundige plaats, waarvoor ten opzichte van P_s de waarde van $v_{sf} = 0$ is, slechts één tak.

Nu is echter het punt P_s variabel, vooreerst omdat het volume van het vaste lichaam van den druk afhangt, en ten tweede als de samenstelling mocht veranderen. Dit verhoogt natuurlijk de moeielijkheid als wij deze meetkundige plaats zouden willen berekenen. Maar dit zal geen afbreuk doen aan de stelling, dat voor de raakkromme als zij van lagen druk tot hoogen druk opklimt tweemaal $v_{sf} = 0$ is, als het vaste lichaam kleiner volume heeft, dan het bij dezelfde temperatuur en onder gelijken druk in fluïden vorm hebben zou — en dat slechts eenmaal $v_{sf} = 0$ is in het omgekeerde geval. De meetkundige plaats, waarvoor $v_{sf} = 0$ is, wordt, als P_s variabel is, geconstrueerd door uit elken bijzonderen stand van P_s de raaklijnen te trekken aan de isopiëst van den druk van P_s en de aldus verkregen raakpunten te vereenigen.

Gaat de raakkromme niet door de plooi, dan is voor de punten buiten de twee takken der meetkundige plaats $v_{sf} = 0$, de waarde van v_{sf} negatief, en voor de punten daarbinnen v_{sf} positief.

Gaat de raakkromme echter door de plooi, dan is er voor de waarde van v_{sf} een grooter complicatie. In de figuur zijn de twee raaklijnen getrokken aan de isopiëst $BEDD'EB'$, terwijl wij P_s in den stand denken zooals bij den druk dezer lijn behoort. Ook nu is voor de punten gelegen buiten de beide raakpunten de waarde van v_{sf} negatief. Voor de punten tusschen de raakpunten gelegen mogen wij nu echter niet stellen dat v_{sf} positief is. Dit geldt slechts tot dat de punten D en D' bereikt zijn. Tusschen D en D' is v_{sf} weder negatief, en de overgang van positief tot negatief heeft in de punten D en D' plaats door oneindig groot.

Evenzeer is er voor de punten eener raakkromme, welke door de plooi gaat, complicatie in de waarde van $\left(\frac{d^2\zeta}{dx_f^2}\right)_{pT}$. Deze heb ik reeds aangegeven in „Ternaire stelsels II, Verslag 29 Maart 1902 pag. 671." Voor de punten tusschen de connodale en de spinodale is deze grootheid nog positief; voor de punten tusschen de spinodale en de lijn, voor welke $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ nul is, is zij negatief; terwijl voor de punten binnen deze laatste lijn zij weder positief is. Deze laatste overgang van negatief tot positief heeft plaats door oneindig groot.

Schrijven wij de vergelijking ter bepaling van $\frac{dp}{dx_f}$ in den volgenden vorm:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\, v_{sf}\, \frac{dp}{dx_f} = (x_s - x_f)\, \frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\, \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_f^2}$$

of

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2}\, v_{sf}\, \frac{dp}{dx_f} = (x_s - x_f) \left\{ \frac{\partial^2\psi}{\partial x_f^2}\, \frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_f \partial v_f} \right)^2 \right\},$$

dan vereenvoudigen wij de discussie. De factor van $x_s - x_f$ wordt dan nimmer oneindig groot. Deze factor is dan positief buiten de spinodale lijn en negatief daar binnen. Op de spinodale lijn zelve is zij nul. En daar $x_s - x_f$ steeds negatief is in het geval van anthrachinon en ether, is het tweede lid der laatste vergelijking negatief binnen de spinodale lijn en positief daar buiten. Uit deze laatste vergelijking volgt 1°. dat, als wij de raakkromme over haar geheelen loop volgen, er voor de punten gelegen binnen de plooi een maximum en een minimumwaarde voor den druk bestaat, en wel als de spinodale lijn gepasseerd wordt. 2°. dat, als $v_{sf} = 0$ is, de waarde van $\frac{dp}{dx}$ òf tweemaal, òf slechts eens oneindig groot is. In de punten waar $\frac{d^2\psi}{dv_f^2} = 0$ is, heeft $\frac{dp}{dx_f}$ de waarde van $\left(\frac{\partial p}{\partial x_f}\right)_v$, zooals uit de gegeven vergelijking volgt als wij daarin $\frac{\partial^2\psi}{\partial v_f^2} = 0$ stellen, maar wat ook rechtstreeks volgt uit:

$$dp = \frac{\partial p}{\partial x_f}\, dx_f + \frac{\partial p}{\partial v_f}\, dv_f,$$

als wij $\frac{\partial p}{\partial v_f} = 0$ stellen.

Voor raakkrommen, welke niet vèr van het plooipunt door de plooi heengaan, is het uit de figuur duidelijk, dat de punten, waarvoor $\frac{dp}{dx}$ oneindig groot is, liggen buiten die waarvoor $\frac{dp}{dx_f} = 0$ is. Dat wil zeggen, dat de meetkundige plaats, waarvoor $v_{sf} = 0$ is, ligt buiten de spinodale lijn. In de nabijheid van den top der plooi liggen zij zelfs buiten de connodale lijn. Ook voor de isopiëst $BEDD'E'B'$ heb ik ze in de gegeven figuur zoo geteekend, dat de raakpunten van raaklijnen uit P_s buiten de spinodale lijn liggen. Of daarop ook uitzonderingen voorkomen heb ik nog niet kunnen nagaan.

In de volgende figuur (3) heb ik de betrekking tusschen p en x_f voor een raakkromme voorgesteld, aannemende dat de raakpunten liggen zooals ik ze in fig. 2 geteekend heb, en zooals zij zeker liggen, wanneer wij dicht bij het plooipunt zijn. Beneden B liggen

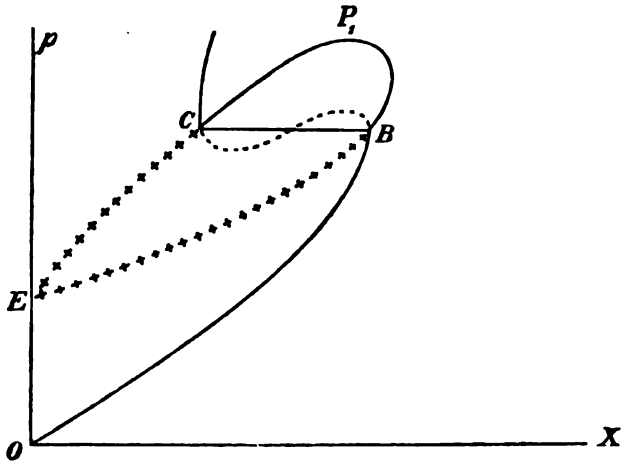


fig. 3

de dampphasen welke met het vaste lichaam in evenwicht zijn. Boven C de vloeistofevenwichten. De lijn BC ligt op de hoogte van den driephasendruk. De kromme $ECPB$ geeft de vloeistof-damp evenwichten, waarvan het beneden CB gelegen gedeelte alleen te verwezenlijken zou zijn bij vertraging in het verschijnen van den vasten toestand.

Gaan wij na wat er bij hoogere temperatuur geschiedt, zoowel met de lijn der vloeistof-damp evenwichten, als met die der evenwichten tusschen den vasten toestand en den fluïden toestand. Uit de theorie der binaire mengsels (Cont. II pag. 107 enz.) weten wij, dat de eerstgenoemde lijn $ECPBE$ zich samentrekt en zich naar boven verplaatst. Nemen wij dT oneindig klein, dan zullen alle punten dezer lijn een oneindig kleine verplaatsing ondergaan, met uitzondering van één punt, en wel dat waarvoor $W_{21} = 0$ is. Dit punt kan rechts of links van het plooipunt P liggen, naargelang de plooipuntslijn daalt of stijgt. Ook de lijn der vaste en fluïde evenwichten vervormt en verplaatst zich. De wijziging welke deze lijn bij verhooging van temperatuur ondergaat is door de stippellijn in fig. 4 en fig. 5 aangegeven. Straks zal dit nader aangetoond worden. Nu kunnen twee gevallen plaats hebben, die bij de mengsels van antrachinon en ether beide voorkomen. Of de driephasendruk stijgt met T, of hij neemt af. Maar in beide gevallen zal een zoodanige temperatuur kunnen voorkomen, dat de rechte lijn, die de twee fluïde phasen verbindt, welke met het vaste lichaam coëxisteeren, zich tot een punt heeft samengetrokken.

Voor het eerste dezer twee gevallen geldt fig. 4. Daarbij beweegt

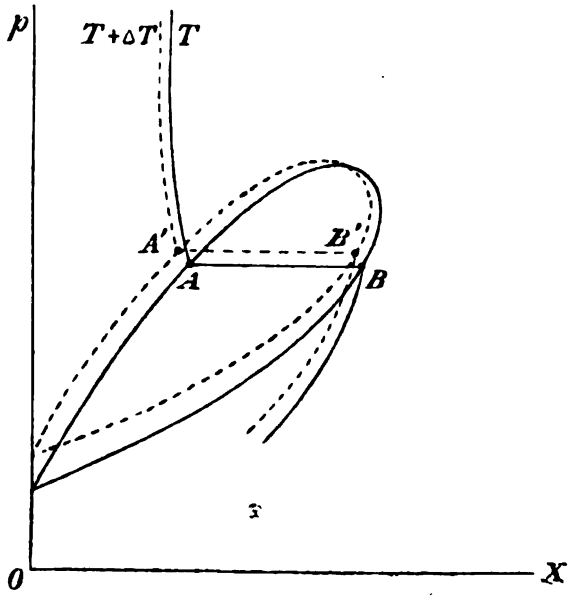


Fig. 4

zich met stijgende temperatuur de lijn AB naar kleinere waarden van x. Echter niet onbeperkt. Dicht bij de hoogste waarde van T, zijn de takken AA' en BB' samengekomen, en is er dus voor de waarde van x_A een minimumwaarde aan te wijzen.

Voor het tweede geval geldt fig. 5. Dan zal met dalende tempera-

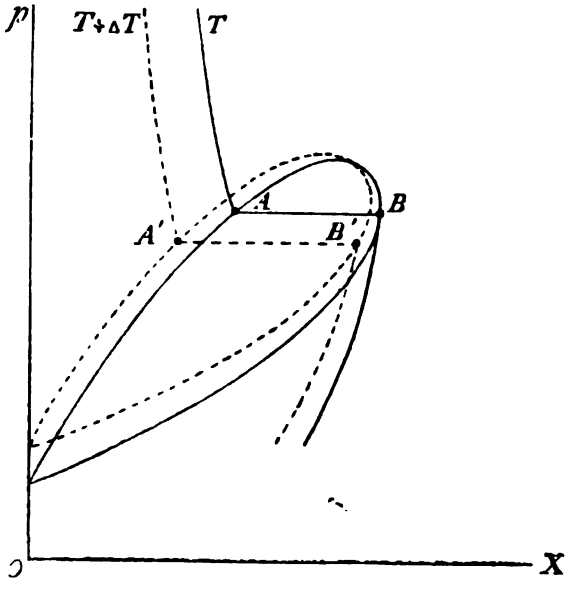


Fig. 5.

tuur de lijn AB zich rechts bewegen. De takken $A'A$ en BB' zullen bij afnemende waarde van T tot elkander naderen; en dit voert tot het besluit dat er een maximum-waarde van x_B zal bestaan. In fig. 6

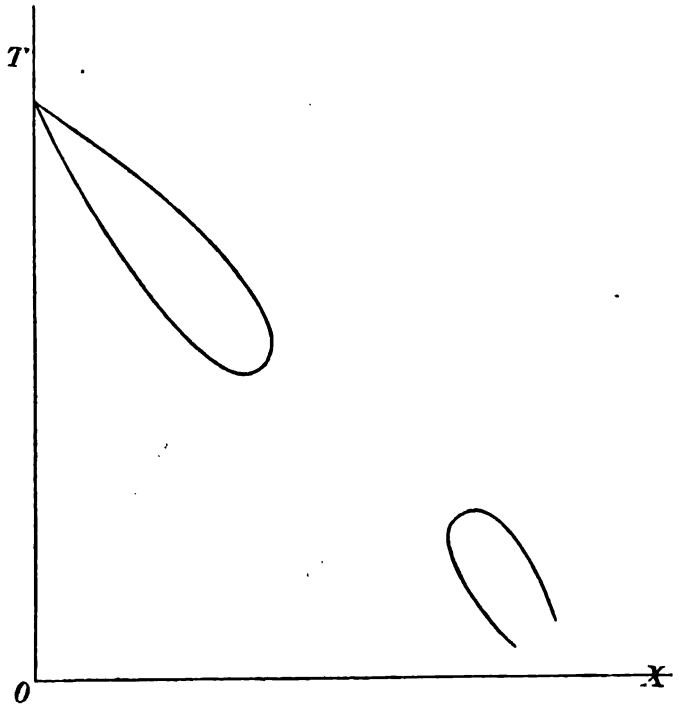


Fig. 6.

is de waarde van x voor de twee fluïde phasen van den driephasendruk als functie van T grafisch voorgesteld. De hoogste temperatuur (het triple punt van Antrachinon) geldt voor $x = 0$. Het benedenste punt van het links gelegen gedeelte der x, T figuur is het eene plooipunt en het bovenste punt van het rechts gelegen gedeelte der x, T figuur is het tweede plooipunt.

Teekende men de betrekking tusschen p en x voor de fluïde phasen van het driephasenevenwicht, dan zou men evenzeer twee gescheiden gedeelten verkrijgen. Het is gemakkelijk in te zien, dat voor kleinere waarden van x een stijgende gesloten tak verkregen wordt, niet ongelijk aan de gesloten p,x lijn voor een binair mengsel bij standvastige temperatuur — terwijl voor grootere waarden van x een dergelijke dalende lijn verkregen wordt.

De p, T projectie voor den driephasendruk, dus van de kromme volgens welke de twee p, x, T vlakken elkander snijden, bestaat uit twee afzonderlijke krommen, waarvan die voor de hoogere temperaturen een dalende lijn is, eindigende in de p en T van het triple

punt van antrachinon. Het gedeelte voor de lagere temperaturen is een stijgende lijn, beginnende in het triple punt van ether, als namelijk ook voor den vasten toestand volkomen menging wordt aangenomen. De twee p, x T vlakken in de vorige zinsnede bedoeld, zijn die voor de fluïde phasen onderling en die voor den vasten toestand en de fluïde phasen.

Hier volgen nog enkele mathematische opmerkingen, die voor goed begrip van het geheele verschijnsel dienen kunnen, en ook noodig zijn tot bewijs van enkele eigenschappen, die in het bovenstaande zijn gesteld.

Vooreerst de aangenomen vervorming in den loop der p, x lijn (vaste en fluïde phase) bij verhooging der temperatuur.

Uit de vergelijking:

$$V_{sf}\, dp = (x_s - x_f)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{dx_f^2}\right)_{pT} dx_f + \frac{W_{sf}}{T}\, dT$$

volgt dat voor standvastige x_f de vergelijking geldt:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{xf} = \frac{W_{sf}}{V_{sf}} = \frac{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial V_f^2}\, W_{sf}}{\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial V_f^2}\, V_{sf}}$$

De teller dezer uitdrukking is, daar W_{sf} negatief is, negatief buiten de lijn waarvoor $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ is, en positief binnen deze lijn. De noemer is dezelfde grootheid welke hiervoor (pag. 445) bediscussieerd is. Hieruit volgt dat de lijn p, T voor standvastige x_f, in twee punten een raaklijn loodrecht op de T-as heeft, en daar tusschen in twee punten, waarin een maximum- en een minimumwaarde van p voorkomt — evenals dit het geval was met de p, x lijn voor standvastige temperatuur. Men zou de eene lijn voor de andere kunnen substitueeren, maar toch is er verschil. De p, x lijn heeft samenvallend maximum en minimum in het plooipunt. De p, T lijn heeft dit als zij loopt door het punt waarvoor $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ twee samenvallende waarden gelijk nul heeft. Dus in het punt dat het kritisch punt zijn zou, als het binaire mengsel zich als enkelvoudige stof gedroeg. Daarvan is het gevolg dat als wij de twee p, T lijnen teekenen (voor vloeistof en damp, die voor vast en fluïde), voor de waarde van x van een plooipunt deze twee lijnen in het plooipunt elkander snijden en niet aanraken zooals met de p, x lijnen het geval is. Eerst bij een andere waarde van x (het hierboven besproken maximum en mini-

mum) heeft er raking plaats voor de twee p, T lijnen. Natuurlijk levert dit raakpunt een element voor den driephasendruk.

De differentiaalvergelijking voor de doorsnede der beide p, T, x vlakken, wordt gevonden uit de beide gelijktijdig geldende betrekkingen:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right) dx_1 + \frac{w_{21}}{T}\, dT$$

en

$$v_{s1}\, dp = (x_s - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right) dx_1 + \frac{w_{s1}}{T}\, dT.$$

Men vindt dan:

$$\frac{dp}{(x_s - x_1)w_{21} - (x_2 - x_1)w_{s1}} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1}{v_{s1}w_{21} - v_{21}w_{s1}} = \frac{\frac{dT}{T}}{(x_s - x_1)v_{21} - (x_2 - x_1)v_{s1}}$$

Enkele dadelijk in het oog vallende gevolgen zal ik aanstippen. (1) Is $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} = 0$, dan vertoont de p, x en de T, x figuur een minimum of maximum. Deze bestaan dus voor een plooipunt. (2) Voor een maximum of minimum van x moet $\frac{w_{21}}{v_{21}} = \frac{w_{s1}}{v_{21}}$ zijn.

Nu is

$$w_{21} = pv_{21} + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{pT}$$

en

$$w_{s1} = pv_{s1} + \varepsilon_s - \varepsilon_1 - (x_s - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)$$

(Zie Cont. II pag. 110). Daaruit leidt men af:

$$\frac{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{pT}}{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)_{pT}} = \frac{\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{x_s - x_1} - \left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_{pT}}{\frac{v_s - v_1}{x_s - x_1} - \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}\right)_{pT}} = \frac{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{x_2 - x_1} - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{x_s - x_2}}{\frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1} - \frac{v_s - v_1}{x_s - x_1}}$$

Dit voert tot $\left(\frac{dp_{21}}{dT}\right)_x = \left(\frac{dp_{s1}}{dT}\right)_x = \frac{dp_{12s}}{dT}$; of in woorden, de richting der $(p, T)_x$ lijn voor vloeistof en damp, en die der $(pT)_x$ voor vasten en fluïden toestand zijn in het punt van maximum- en minimumwaarde van x aan elkander gelijk en aan die der p, T lijn voor den driephasendruk. Daar in het geval van minimum x de p, T lijn van den driephasendruk met de temperatuur daalt, en omgekeerd, leiden wij omtrent de plaats der aanraking af dat zij in het eerste geval tusschen kritisch raakpunt en maximum-druk van de vloeistof-damplijn ligt; in het tweede geval op den damptak van de lijn.

Denken wij dat de twee kritische phasen, waarmede het vaste lichaam coëxisteeren kan, en die bij anthrachinon en ether vrij veel in samenstelling verschillen, elkander naderen, dan zullen de twee afzonderlijke deelen der T, x figuur, evenzoo die der p, x figuur en der p, T figuur tot elkaar naderen. Bij de ontmoeting zullen de twee deelen der T, x figuur, en die der p, x figuur elkander onder een scherpen hoek snijden. Zetten wij deze wijziging verder voort, dan zijn de twee bovenste takken dezer figuren tot een continu verloopende kromme ineengevloeid; evenzoo de twee onderste takken. Dan vertoont de p, T lijn een maximum. Het bestaan van dien maximum-driephasendruk is bij vroegere onderzoekingen van BAKHUIS ROOZEBOOM reeds door mij aangetoond en bediscussieerd [1]). Men vindt de vroeger verkregen uitkomst terug, nu onder den volgenden vorm:

$$\frac{p(v_2-v_1)+\varepsilon_2-\varepsilon_1}{x_2-x_1}=\frac{p(v_s-v_1)+\varepsilon_s-\varepsilon_1}{x_s-x_1}=\frac{p(v_s-v_2)+\varepsilon_s-\varepsilon_2}{x_s-x_2};$$

wat beteekent, dat als wij voor dat bijzondere punt van het driephasen-evenwicht schrijven:

$$T\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta w}{\Delta v},$$

de waarde van Δw gelijk 0 is.

Gaan wij den loop der p,T lijn voor den driephasendruk nauwkeuriger na aan de hand van de formule op bladz. 451, of wat op hetzelfde neerkomt volgens de formule van Verslag 1897 Deel 5, p. 491, dan blijkt, dat er nog complicaties kunnen voorkomen; en dat het niet geheel nauwkeurig is te zeggen dat de p,T lijn aan de zijde van het anthrachinon een dalende lijn is tot het triple punt dezer stof is bereikt. Dan kunnen wij er ons ook rekenschap van geven dat de p,T lijn zich zoo asymmetrisch gedraagt. Zij stijgt van af het triple punt van ether, terwijl zij aan de andere zijde daalt.

Spreken wij voor deze beschouwing van x_d, x_l en x_s (de samenstelling van den damp, van de vloeistof en van het vaste lichaam). Evenzoo van ε_d, ε_l en ε_s, dan is voor zeer kleine hoeveelheid bijmengsel:

$$T\frac{dp}{dT}=\frac{\begin{vmatrix}1 & x_d & \varepsilon_d+pv_d\\ 1 & x_l & \varepsilon_l+pv_l\\ 1 & x_s & \varepsilon_s+pv_s\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}1 & x_d & v_d\\ 1 & x_l & v_l\\ 1 & x_s & v_s\end{vmatrix}}=\frac{\lambda(x_d-x_s)-(x_l-x_s)(r+\lambda)}{(x_d-x_s)(v_l-v_s)-(x_l-x_s)(v_d-v_s)}\ ^{2})$$

Door λ stellen wij dan voor de smeltwarmte en door r de verdampingswarmte.

---

1) Deze verslagen 1885 3e reeks Deel I pag. 380.

2) De nauwkeuriger waarde van den teller der laatste breuk is:

$$(x_d-x_l)\{\lambda_A(1-x_s)+\lambda_B x_s\}-(x_l-x_s)\{r_A(1-x_d)+r_B x_d\}$$

Hierbij is echter nog de verdunningswarmte bij de menging verwaarloosd.

Laat de hoofdstof zijn het anthrachinon bij haar triple punt. Voegen wij een zeer kleine hoeveelheid ether toe, dan zullen x_s en x_l en x_d klein zijn, maar $x_d > x_l > x_s$. Zelfs kunnen wij in dit geval wel bij benadering stellen dat al de toegevoegde ether zich niet naar het vaste lichaam begeeft, ook bijna niet in de vloeistof, maar hoofdzakelijk in den damp zal te vinden zijn. Dus $x_s = 0$ en $\frac{x_d}{x_l}$ zeer groot. Voor het limietgeval dat men zich denken kan, waarin ook x_l nul zou zijn, wordt dan

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{v_l - v_s}$$

De beginrichting van de p,T lijn is dan die der smeltlijn, en als $v_l > v_s$ is, begint deze lijn zelfs stijgend met toenemende temperatuur. Maar zoodra bij verdere toevoeging van ether de waarde van $\frac{x_l - x_s}{x_d - x_s}$ gelijk is geworden aan $\frac{v_l - v_s}{v_d - v_s}$, wat nog een zeer kleine waarde van x_l onderstelt, is de noemer van de uitdrukking voor $T\frac{dp}{dT}$ oneindig groot en bij verdere toevoeging keert het teeken van den noemer om, en is de p,T lijn niet meer stijgende maar dalende met toename van T.

Laat nu ether de hoofdstof zijn. Hierbij hebben wij twee verschillende gevallen te onderscheiden. 1°. Ether en anthrachinon zijn in alle verhoudingen in vasten toestand mengbaar; dan is de vaste stof die wij tegenwoordig moeten denken *vaste ether*, en beginnen wij bij het triple punt van ether. 2°. Bij alle evenwichten blijft vast anthrachinon onvermengd met ether aanwezig. Dan doen wij goed de temperatuur even boven het triple punt van ether te denken.

In het eerste geval zal, als bij het triple punt van ether een weinig van de zooveel minder vluchtige stof, anthrachinon, wordt bijgevoegd, dit noch in den damp, noch in het vaste lichaam te wachten zijn, en alleen in de vloeistof; dan vinden wij:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{r + \lambda}{v_d - v_s}.$$

Dus een toename van p met T, zooals bij het evenwicht tusschen damp en vast behoort, in overeenstemming met den regel, dat als twee phasen van een mengsel, waarbij meerdere phasen aanwezig zijn, aan elkander in samenstelling gelijk zijn, het evenwicht zich alleen naar die twee phasen regelt.

In het tweede geval, waarbij wij ether in vloeistof- en dampvorm bij iets hoogere temperatuur dan die van het triple punt aanwezig

denken, zal toegevoegde anthrachinon in vasten toestand zich evenmin in den dampvorm begeven. Dan is $x_s = 1$ en $x_d = 0$. Men vindt dan:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{r - x_l\,(r + \lambda)}{v_d - v_l - x_l(v_d - v_s)}$$

De grootheid λ is nu de smeltwarmte van anthrachinon.

Bij verdwijnende waarde van x_l vinden wij de stijging van p met T zooals bij evenwicht van vloeistof en damp behoort. In geen dezer twee gevallen zal bij geringe toevoeging van de tweede stof aan het hoofdlichaam de noemer gelijk 0 kunnen worden.

Maar ik zal verdere uitwijdingen en de behandeling van bijzondere omstandigheden achterwege laten. Worden zij door het experiment aan het licht gebracht, dan moeten zij uit de hierboven gegeven formules afgeleid kunnen worden. Zoo zal ik ook de discussie der v, x, T lijnen achterwege laten, die tot grootere uitwijdingen zou voeren. Voor die discussie zouden moeten dienen twee vergelijkingen, waarvan die voor de coëxistentie van vloeistof en damp voorkomt in Cont II pag. 104. Voor de v,x projectie van het driephasen-evenwicht verkrijgt men bij anthrachinon en ether twee gescheiden takken, liggende buiten de grenzen der hierboven besproken maximum en minimumwaarde van x. Bij het samenvallen dezer twee waarden van x, vloeien deze twee takken ineen, elkaar snijdende onder een scherpen hoek; terwijl bij verdere wijziging de beide v,x lijnen, nl. die voor vloeistof en damp een grootste en kleinste waarde voor het volume zullen geven; in elk geval de v,x lijn voor de dampphase. Tot deze uitkomst was, zooals mij bij een mondeling onderhoud bleek, Dr SMITS reeds gekomen.

Ten slotte wil ik er op wijzen, dat herhaaldelijk zullen moeten voorkomen gevallen voor *retrograde stolling*, zoowel als de temperatuur standvastig gehouden wordt bij verandering der drukking als wanneer de drukking standvastig gehouden wordt bij verandering der temperatuur.

Plantkunde. De Heer WENT biedt namens den Heer DR. G. GRIJNS, een mededeeling aan: „*Over den Ascusvorm van Aspergillus fumigatus Fresenius.*"

Terwijl ik mij gedurende den afgeloopen cursus bezighield met het determineeren van schimmels op het botanisch laboratorium onder de leiding van Prof. WENT, merkte ik in een reincultuur van Aspergillus fumigatus, die een paar maanden oud was, op, dat zich ascus-

vruchten gevormd hadden; en bij overenting uit deze cultuur traden in de nieuwe ook steeds deze zelfde lichaampjes op.

Als voedingsbodem gebruikte ik de door KONING aangegeven moutriet-suiker-agaragar.

De ascusvorm van Aspergillus fumigatus is nog niet beschreven, want de opgaven van BEHRENS en SIEBENMANN worden terecht door WEHMER in twijfel getrokken, en komen ook niet met mijn bevinding overeen.

De conidiendragers komen zoo goed met de beschrijving van WEHMER [1]) en met diens afbeelding overeen ook wat de maten betreft, dat aan de diagnose niet getwijfeld behoeft te worden.

De vruchtlichamen doen zich voor als kleine bolletjes die de kleur van versche hazelnoten hebben; zij zijn slechts ongeveer 1/4 mM. groot. Bij zwakke vergrooting blijken zij omhuld met een schaal van kleine ronde sterk lichtbrekende groenachtige bolletjes, die een donker lichaam insluiten. De bolletjes blijken bij sterker vergrooting myceliumcellen met een sterk verdikten wand, die nog door enkele dunne draden verbonden blijven. Het daarbinnen gelegen lichaam is weinig doorschijnend donkerrood van kleur en onregelmatig eivormig. Het heeft een dunnen licht breekbaren wand, die uit twee lagen platte cellen bestaat, waarin een rood pigment voorkomt.

De ruimte daarbinnen is ingenomen door een dicht vlechtwerk van kleurlooze hyphen met homogenen inhoud, waartusschen de asci aangetroffen worden.

Deze zijn eivormig van gedaante en hebben een zeer dunnen wand, die in rijpe asci slechts moeilijk is waar te nemen, doch in onrijpe, welke nog ongekleurde sporen bevatten, is hij gemakkelijk te herkennen.

De rijpe sporen, waarvan er acht in elken ascus aangetroffen worden, hebben een donkerroode kleur, die door alcali (ammonia) in blauw overgaat. Zij zijn bollensvormig, hun dikte verschilt slechts weinig van de andere doorsnede, en om den aequator bevindt zich een hyaline zoom, die een fijne radiaire streeping of plooiing vertoont.

De peritheciën hebben dus overeenkomst met die van Aspergillus nidulans waarvan deze echter door het ontbreken der vertakte sterigmen onderscheiden is. Ook zijn de ascosporen met hun radiair gestreepte zoom anders dan die van nidulans, welke een groeve vertoonen.

---

[1]) C. WEHMER. Die Pilzgattung Aspergillus, Genève 1901. p. 71.

Aardmagnetisme. — De Heer VAN DER STOK biedt eene mededeeling aan van den Heer W. VAN BEMMELEN: *„Het krachtsveld van de dagelijksche schommeling der magnetische storingskracht."*

In 1895 werden door schrijver dezes de uitkomsten medegedeeld [1]) van een onderzoek over het verloop der aardmagnetische kracht op dagen, die op een groote storing volgen.

Door het daggemiddelde der kracht voor een dag, die de storing onmiddelijk volgt, te vergelijken met het gemiddelde voor eenige dagen later, werd een verschilsvector verkregen, die in de meeste gevallen naar het zuiden was gericht, evenwel met een zekere afwijking naar oost of west. Deze afwijking bleek voor ieder station een tamelijk wel constante grootheid te zijn.

Latere overwegingen [2]) brachten er toe om de oorzaak van het regelmatige gedeelte van het storingsverschijnsel te zoeken in het hypothetisch bestaan van een kringvormig stelsel van electrische stroomen, hoofdzakelijk in de hoogere lagen van den dampkring gelegen, en de aarde evenwijdig aan de lijnen van gelijke noorderlichts-veelvuldigheid omsluitende.

Indien met SCHMIDT [3]) aangenomen wordt, dat de storingen veroorzaakt worden door de beweging van kleinere stroomringen over het aardoppervlak, zoo vertoont het geheel een sterke analogie met de groote cyclonische beweging van de dampkringslucht om de polen heen, met de voorttrekkende depressies daarin, zooals het kortelings door H. HILDEBRANDSSON is beschreven.

Nu was het voor de hand liggend om aan te nemen, dat zulk een stelsel van kringvormige stroomen tengevolge van de aswenteling der aarde een dagelijksche schommeling moest ondergaan en er werd getracht een dergelijken invloed af te leiden door ditmaal de verschilsvectoren voor de afzonderlijke uren op te maken.

Hoewel de uitkomsten van dat onderzoek het bestaan van zulk een dagelijksche schommeling aan het licht brachten, zoo waren die uitkomsten toch te vaag om tot bepaalde gevolgtrekkingen te leiden — de geringheid van die dagelijksche schommeling vergeleken met de onregelmatige veranderingen, die de magnetische storingen vergezellen, was hiervan ongetwijfeld de reden.

In 1899 nu toonde Dr. LÜDELING [4]) aan, dat besliste uitkomsten te verkrijgen waren, indien men de gemiddelde uurwaarden voor

---

1) Meteorologische Zeitschr. 1895, pg. 321.

2) Terrestrial Magnetism V, pg. 123.

3) Meteorologische Zeitschrift 1899, pg. 385.

4) Terrestrial Magnetism IV, pg. 245.

alle dagen met die op zeer rustige dagen (WILD'sche normaaldagen) vergeleek.

In zijn belangwekkende verhandeling geeft hij uurwaarden van den aldus gevonden verschilsvector of wel storende kracht op voor de arctische stations over de maanden Juni—Juli 1883, en wel alleen de horizontale componenten x_s en y_s.

De door hem geteekende vectordiagrammen vertoonen de eigenaardigheid, dat de vector zich op alle stations tegenovergesteld aan den uurwijzer beweegt, met uitzondering evenwel van dat voor Kingua Fjord, waar juist het tegenovergestelde plaats grijpt.

Ook te Godthaab beweegt zich de vector gedurende een gedeelte van het etmaal uurwijzersgewijs.

Om nu voor de geheele aarde een overzicht van dat verschijnsel te verkrijgen, berekende schrijver dezes de diagrammen voor Greenwich, Washington, Tiflis, Zi-Ka-Wei, Batavia, Zuid-Georgië en Kaap Hoorn, eveneens over de maanden Juni—Juli, en bovendien werd voor zooveel mogelijk alle stations de verticale component afgeleid.

De verticale component bleek een heeldaagsche schommeling van dezelfde orde van grootte als de horizontale component uit te voeren.

Het was nu gemakkelijk om de stations in de volgende groepen in te deelen: (zie tabel p. 458).

Wanneer men dus de stations rangschikt zooals hier is geschied, dan volgen de veranderingen in den zin van draaiing van den horizontalen vector en de tijden van maximum en minimum van de verticale component elkaar regelmatig op. De rangschikking, die hier is gevolgd, is nu die volgens den afstand van de noorderlichtspool, die reeds door NORDENSKÖLD op ± 80°.5 N en 80° W werd aangenomen en het is inderdaad opmerkelijk, dat vroeger gevonden werd [1]), dat de storingskracht in vlakken ligt, die de aardoppervlakte langs kromme lijnen snijden, die in diezelfde pool samenloopen.

Om nu het gedrag van de horizontale component verder na te gaan, werd een reeks van 12 kaarten resp. voor de Göttinger uren 0^h, 2^h, 4^h ..... 22^h aangelegd, waarin de gelijktijdige richtingen der vectoren voor de arctische stations volgens LÜDELING's gegevens geteekend werden.

Die 12 kaarten laten duidelijk zien, hoe het eene gedeelte der vectoren naar een zelfde focus wijst en de overige als het ware uit een ander focus uitstraalt.

De plaatsen van die foci zijn zoo onbevooroordeeld mogelijk bepaald geworden. Hierbij zijn rechthoekige coördinaten gebruikt met den

---

[1]) Meteorologische Zeitschrift 1895, pag. 321.

Station	De horiz. vector beweegt zich in het diagram gelijk of tegenovergesteld aan de uurwijzers.		De verticale component vertoont een: maximum	minimum
Kingua Fjord	gelijk.		's avonds	's morgens
Godthaab		tegenovergesteld maar 's avonds gelijk.	waarnemingen ontbreken.	
Kaap Thordsen	tegenovergesteld.		's avonds.	's morgens
Jan Mayen			"	"
Ssagastyr			waarnemingen onbetrouwbaar.	
Fort Rae			's avonds	's morgens
Point Barrow			's morgens	's avonds
Nova Zembla			twee maxima en minima, z_3 zeer klein.	
Bossekop			's morgens	's avonds
Sodankylä		tegenovergesteld maar 's morgens gelijk. De E/W component zeer klein.		
Pawlowsk	gelijk.		's morgens	's avonds
Greenwich				
Tiflis		gelijk, maar 's avonds tegengesteld	's morgens	's avonds
Washington				
Zi-Ka-Wei	De richting blijft vrijwel constant van WSW naar ENE.		's morgens	's avonds
Batavia		tegenovergesteld maar 's avonds gelijk.	's middags	's morgens
Zuid Georgië	gelijk.		's morgens	's avonds
Kaap Hoorn				

oorsprong van coördinaten in de Noordpool, terwijl als x en y as resp. de meridianen van 180° en 90° E van Greenwich zijn aangenomen. De eenheid van de waarden, zooals ze hieronder zijn opgegeven, is $2tg\,0°.5$, zoodat $\sqrt{x^2+y^2}$ op weinig na den poolsafstand in graden aangeeft en dit, omdat de kaarten in stereographische projectie geteekend zijn. Verder is het focus, dat de vectoren zoeken, positief, dat hetgeen ze ontvluchten, negatief genoemd.

Middelbare tijd Göttingen	Positief focus x.	y.	Negatief focus x.	y.
0^h	7.4	—22.2	— 8.2	1.6
2	9.6	—17.0	—13.2	— 5.4
4	11.2	—11.0	—13.2	— 8.8
6	11.2	— 6.2	—16.0	—11.6
8	8.8	2.2	—12.6	—21.2
10	0.0	2.2	— 8.8	—28.0
Middag	— 4.4	2.2	2.2	—23.6
14	— 8.8	— 0.6	8.8	—23.6
16	—11.8	— 6.6	13.8	—10.4
18	—14.0	—15.4	9.4	— 6.0
20	—13.2	—26.2	2.8	8.2
22	— 8.8	—30.2	— 6.2	6.2
Gemiddelde	— 1.1	—10.7	— 3.4	—10.2

De harmonische formules voor deze vier reeksen zijn:

Positief focus $\begin{cases} x = -1.1 + 13.5 \sin(t + 15^\circ) + 2.1 \sin 2(t + 19^\circ) \\ y = -10.7 + 14.3 \sin(t + 14^\circ - 90^\circ) + 2.4 \sin 2(t - 2^\circ) \end{cases}$

Negatief focus $\begin{cases} x = -3.4 + 13.6 \sin(t + 24^\circ + 180^\circ) + 3.2 \sin 2(t - 15^\circ) \\ y = -10.2 + 15.7 \sin(t + 24^\circ + 90^\circ) + 3.0 \sin 2(t - 50^\circ) \end{cases}$

Het volgt zeer duidelijk uit de constanten van deze formules, dat beide foci zich zoo goed als in dezelfde cirkelvormige baan bewegen, met bijna standvastige snelheid en diametraal tegenover elkaar gelegen.

Als wij dit aannemen en wij noemen x_0 het gemiddelde voor alle x's voor beide foci, dus $x_0 = \frac{-1.1-3.4}{2} = -2.3$ en evenzoo $y_0 = \frac{-10.7-10.2}{2} = -10.5$ dan moeten de waarden van

$$(x_{0h} - x_0),\ -(x_{12h} - x_0),\ (y_{6h} - y_0) \text{ en } (-y_{18h} - y_0) \text{ enz.},$$

op dezelfde grootheid betrekking hebben.

Volgensdien kunnen wij één reeks van 12 middelwaarden afleiden. De harmonische formule, die deze 12 waarden voorstelt is:

$$x_+ = -2.3 + 14.5 \sin(x + 22^\circ) + 1.3 \sin 2(x + 28^\circ).$$

De term van de 2de orde, die toch al klein was in vergelijking met die der 1ste orde, is door deze bewerking nog kleiner geworden en kan dus zonder schroom verwaarloosd worden.

Wij mogen dus aannemen (ditmaal voor Greenwich tijd berekend)

$$x_+ = -2.3 + 14.5 \sin(x + 12^\circ)$$
$$y_+ = -10.5 + 14.5 \sin(x + 12^\circ - 90^\circ).$$

Het middelpunt van deze cirkelbaan, dat het best *storingspool* genoemd zij, ligt volgens dien op:

79° N. en 78° W.

Voor de noorderlichtpool was aangenomen:

80°.5 N. en 80° W.

en volgens SCHMIDT sneed de magnetische as in 1885 de aardoppervlakte in

78°.5 N. en 68°.5 W.

Wij zijn dus tot de merkwaardige uitkomst geraakt, *dat de dagelijksche beweging van de arctische foci der storingskracht plaats vindt in een cirkelvormige baan van* 14°.5 *straal en om een pool, die practisch samenvalt met de noorderlichtspool en zeer nabij het uiteinde der magnetische as ligt.*

Als wij nu onderstellen, dat deze dagelijksche schommeling in de storingskracht veroorzaakt wordt door een krachtsveld, dat over de aarde heenglijdt van Oost naar West (zooals ook LÜDELING l.c. onderstelt) en zulks in overeenstemming met de inzichten, die men tegenwoordig in het verschijnsel der gewone dagelijksche variatie heeft, dan worden wij genoopt aan te nemen, dat dit veld draait om de zoo juist gevonden as, gericht van 78° N. 79° W. naar 78° S. 101° E.

Om nu een voorstelling van het dagelijksche krachtsveld te winnen, moeten wij de vector-diagrammen zelf onderzoeken.

Natuurlijk vertoonen de diagrammen van eenzelfde groep onderlinge verschillen, gedeeltelijk tengevolge van onvoldoend materiaal (van de poolstations niet meer dan 2 of 3 maanden) en gedeeltelijk tengevolge van plaatselijke invloeden, zooals reeds door SCHMIDT (Met. Zeitschr. 1899) is opgemerkt.

Om die onregelmatigheden, die voorloopig alleen verwarring in de uitkomsten zouden brengen, — waardoor een mogelijke verklaring van het verschijnsel (wat toch ons eerste doel moet zijn) wellicht verhinderd kan worden, — te vermijden, is voor elke groep één station met een duidelijk regelmatig diagram als vertegenwoordiger gekozen. Zij zijn:

Kingua Fjord, Jan Mayen, Sodankylä, Tiflis, Zi-Ka-Wei, Batavia, Kaap Hoorn, (Godthaab is overgeslagen, omdat het voor de horizontale component vrij wel overbodig is en de verticale component ontbreekt).

De waarden der componenten zijn verder graphisch vereffend.

Om nu de voorstelling van het krachtsveld der dagelijksche schommeling te verkrijgen is de thans gebruikelijke wijze om de opvolgende

uurwaarden voor ieder station langs de parallel van dat station te verdeelen, ook hier toegepast. Volgensdien is dus een kaart volgens MERCATOR's projectie geconstrueerd, *maar nu volgens de storings-as*, en daarop de lijnen van gelijke verticale component en de horizontale vectors geteekend.

De lijnen van gelijke verticale component omvatten in hoofdzaak acht foci van maximum en minimum verticale component, (waarvan twee dubbel zijn), die hieronder in tabel zijn gebracht.

(Hierbij moet niet vergeten worden, dat de breedten en lengten volgens de storingsas zijn gerekend). De lengte van de zon voor den stand van 21 Juni is nul genomen.

Breedte	Lengte	Bedrag	Breedte	Lengte	Bedrag
71°	161° W	−47 γ	77°	6 E	+57 γ
			71°	81 E	+56 γ
52	156 W	+ 7	52	88 E	−11
52	131 W	+ 7			
−10	41 W	+ 3	22	129 E	− 1.5
Zuidelijker dan −60	? W	− ?	Zuidel.dan −60	? E	+ ?

De horizontale vectors, in de zelfde kaart aangegeven, wijzen bijna zonder uitzondering naar de positieve foci toe en van de negatieve weg.

Wanneer wij aannemen, dat de storingskrachten haar ontstaan aan electrische stroomen te danken hebben, dan leidt de omstandigheid, dat die stroomen ongeveer de baan der lijnen van gelijke verticale component moeten volgen, tot de onderstelling van een stelsel van kringstroomen met 8 foci, dat dagelijks om de storingsas langs het aardoppervlak heenglijdt.

Daar de horizontale vector naar het punt wijst waar de verticale component naar boven is gericht, zoo leert de regel van AMPÈRE, dat de stroomen grootendeels boven de oppervlakte der aarde moeten vloeien. De snelle afneming van de kracht met den poolsafstand, bijna geheel overeenkomstig met de snelle afneming in het optreden van het Noorderlicht, is opmerkelijk.

Verder moet nog de nadruk op een verschil tusschen de krachtsvelden van dagelijksche variatie en storing gelegd worden; het eerste heeft nl. zijn foci dicht bij den meridiaan van middag en middernacht, het laatste daarentegen dicht bij de scheidingslijn van dag en nacht.

De as om welke het storingsveld draait verschilt zoo weinig in richting met de magnetische as der aarde, dat het schijnt alsof dat veld veroorzaakt wordt door een of andere uitstraling van de zon, die de aardmagneet, als een geheel werkend, doet afwijken, en niet de oppervlakte-verdeeling van de magnetische kracht.

Een volledig verslag van deze onderzoeking zal spoedig in het Natuurkundig Tijdschrift van Nederlandsch-Indië verschijnen.

Aardkunde. — De Heer MARTIN biedt namens den Heer J. H. BONNEMA een opstel aan, getiteld: *„Een stuk kalksteen der Ceratopyge-zone uit het Nederlandsche diluvium."*

Terwijl ik in een paar opstellen, welke onlangs in deze verslagen verschenen, voornamelijk iets meegedeeld heb omtrent de cambrische zwerfblokken uit de leemgroeve onder Hemelum, wensch ik nu een begin te maken met de ondersilurische.

Vooraf wil ik echter mijne mededeeling omtrent de verspreiding van den ondercambrischen zandsteen met Discinella Holsti MOBERG aanvullen. Destijds [1]) heb ik vermeld, dat ik in de Duitsche literatuur niets met zekerheid had kunnen vinden omtrent zwerfblokken van dit gesteente. Dit was een gevolg van de onvolledigheid mijner literatuur over sedimentaire zwerfblokken. Na het verschijnen van mijn opstel had Prof. STOLLEY [2]) de welwillendheid mij eene reeds een paar jaar vroeger verschenen verhandeling te zenden, waarin het voorkomen van deze soort zwerfblokken in het Duitsche diluvium vermeld wordt.

Ook hier in de leemgroeve onder Hemelum vond ik de o. a. door STARING [3]), MARTIN [4]) en SCHROEDER VAN DER KOLK [5]) uitgesproken meening, dat ondersilurische zwerfblokken in ons diluvium bijna zouden ontbreken, niet bevestigd. Voor Groningen werd dit reeds door VAN CALKER [6]) meegedeeld. Later toonde ik hetzelfde aan voor Kloosterholt [7]) en ook zal het blijken, dat de keileem van Hemelum niet minder ondersilurische zwerfblokken bevat dan die der beide zooeven genoemde localiteiten.

De afwijkende meening der bovengenoemde schrijvers is gemakkelijk verklaarbaar door de wijze, waarop vroeger verzameld werd. Men heeft destijds weinig of geen gebruik gemaakt van den hamer

---

[1]) BONNEMA, Eenige nieuwe ondercambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium. Versl. v. d. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. 1903. pag. 697.

[2]) STOLLEY, Einige neue Sedimentärgeschiebe aus Schleswig-Holstein und benachbarten Gebieten. Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereins für Schleswig-Holstein. 1898. Bd. XI. pag. 133.

[3]) STARING, De bodem van Nederland. 1860. II. pag. 99.

[4]) MARTIN, Niederländische und Nordwestdeutsche Sedimentärgeschiebe. 1878. pag. 14.

[5]) SCHROEDER VAN DER KOLK. Bijdrage tot de kennis der verspreiding onzer kristallyne zwervelingen. Dissertatie. 1891. pag. 51. Stelling VII.

[6]) VAN CALKER, Ueber das Vorkommen cambrischer und untersilurischer Geschiebe bei Groningen Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellschaft. Bd. XLIII. pag 792.

[7]) BONNEMA, De sedimentaire zwerfblokken van KLOOSTERHOLT. Versl. v. d. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen. 1898. pag. 448.

en zonder twijfel alleen die steenen meegenomen, welke door hun uitwendig voorkomen in het oog vielen. Bij ondersilurische zwerfblokken is dit zeer zelden het geval. De stokken van Syringophyllum organum L. welke waarschijnlijk zonder uitzondering ondersilurisch zijn, maken hierop eene uitzondering en we zien juist, dat deze in oude collecties in groot aantal aanwezig zijn.

De bovensilurische zwerfblokken echter, waaraan soms b.v. bij chonetenkalk reeds van buiten hunne rijkdom aan fossielen op te merken is, vallen veel eerder in het oog. Vooral is dit het geval met de versteende koralen, die meestal een bovensilurischen ouderdom bezitten. Ze vormen dan ook het grootste gedeelte van de oude collecties.

Ook wanneer men bij het verzamelen gebruik maakt van den hamer, zal men in evenredigheid meer bovensilurische zwerfblokken met determineerbare versteeningen vinden dan ondersilurische, doordat de eersten over het algemeen veel rijker aan fossielen zijn dan de laatsten.

Bovendien worden in bovensilurische zwerfblokken menigvuldig Leperditienkleppen aangetroffen. Doordat deze wegens hunne betrekkelijk geringe grootte en hunne gladde oppervlakte gemakkelijk blootgelegd worden en de verschillende soorten van Leperditia gemakkelijk te onderscheiden en voor verschillende lagen karakteristiek zijn, kan men door middel van deze resten van menig bovensilurisch zwerfblok den ouderdom bepalen.

Een groot gedeelte van onze ondersilurische zwerfblokken bestaat daarentegen uit stukken taaie, grauwe kalksteen, welke arm aan versteeningen is, zoodat zij zeer zelden een determineerbaar fossiel geven. Dikwijls blijkt uit het bevatten van een stuk van een Asaphus, Illaenus of Endoceras voldoende hun ondersilurische ouderdom, maar zijn deze resten te onvolkomen om daarmee te bepalen tot welke afdeeling van het ondersiluur de zwerfblokken behooren.

Nog slechter is het in dit opzicht gesteld met de veelvuldig voorkomende kalksteensoort, welke petrographisch veel op de lithographische gelijkt en waarschijnlijk in ouderdom met die van de Wesenberger laag overeenkomt. Bijna nooit wordt hierin eene versteening aangetroffen.

Men moet derhalve veel tijd besteden om eene collectie bijeen te brengen, waarin de verschillende afdeelingen van het ondersiluur goed vertegenwoordigd zijn. Het is mij ook niet gelukt eene dergelijke uit de leemgroeve onder Hemelum samen te stellen. Gedeeltelijk is dit daarvan een gevolg, dat deze gelegenheid om zwerfblokken te verzamelen slechts korten tijd bestaan heeft. Daar de leem niet

geschikt voor het bakken van steenen bleek te zijn, wordt er niet meer gegraven.

De hoofdoorzaak is echter, dat meestal in het begin van het winterhalfjaar leem gegraven werd en in het laatste gedeelte van dat seizoen de gevonden zwerfblokken tot mac-adam geslagen werden. Juist in dit gedeelte van het jaar laten mijne werkzaamheden en meestal ook het weer, niet toe om excursies te maken.

Het zwerfblok, waarover ik thans iets wensch mee te deelen vond ik een paar jaar geleden in bovengenoemde leemgroeve en kan zonder twijfel tot de Ceratopyge-zone, de oudste van het ondersiluur, gebracht worden.

Het bevatte eene kern van dichten splinterigen kalksteen met een lichtgrijze eenigszins groenachtige kleur. Deze was omgeven door eene geelbruine, zachtere verweeringskorst, welke aan de oppervlakte grijsachtig gekleurd was. Hier en daar werden kleine glauconietkorreltjes en pyriet aangetroffen.

Bij het stuk slaan leverde de kern mij wegens hare geaardheid geene fossielen; maar uit de verweeringskorst gelukte het mij eenige in deze afdeeling voorkomende versteeningen bloot te leggen nl.:

1. *Ceratopyge forficula* Sars [1]). Hiervan werden gevonden een kopmiddenschild, eene losse wang en een drietal fragmenten van het pygidium. Deze resten zijn afkomstig van de varieteit acicularis Sars et Boeck, daar de as van het pygidium uit 6 segmenten bestaat. Het kopschild komt ook meer met figuur 15 dan met figuur 17 overeen.

2. *Symphysurus angustatus* Sars et Boeck [2]). Eene glabella en drie kleine pygidia werden aangetroffen. Aan deze laatsten is duidelijk waar te nemen, dat de as gewoonlijk alleen aan de steenkern goed is te onderscheiden.

3. *Holometopus* (?) *elatifrons* Ang [3]). Meer of minder ongeschonden kopmiddenschilden kwamen in een groot aantal voor. Slechts aan een exemplaar, waarvan de eene zijde nog in het gesteente zit, is de stekel, waarin de glabella naar achteren uitloopt, te zien.

4. *Euloma ornatum* Ang [4]). Een stuk van een kopmiddenschild en van een pygidium werden blootgelegd.

5. *Agnostus Sidenbladhi* Linrs. [5]). Deze is vertegenwoordigd door een kopschild.

[1]) Brögger, Die silurischen Etagen 2 und 3. pag. 123. Tab. III. fig. 15—22.

[2]) Brögger loc. cit. pag. 60. Tab. III. fig. 9, 10, 11.

[3]) Brögger loc. cit. pag. 128. Tab. III. fig. 13.

[4]) Brögger loc. cit. pag. 97. Tab. III. fig. 5, 6.

[5]) Linnarsson, Om Vestergotlands cambriska och siluriska aflagringa. Svenska Vetenskaps-Akademiens handlingar. 1869. Bd. 8. No. 2. pag. 74. Tab. II. fig. 33, 34.

6. *Shumardia pusilla* Sars [1])? Een zeer klein pygidium, dat zonder twijfel van eene Shumardia-soort afkomstig is, ben ik geneigd hiertoe te rekenen. Dat ik dit niet met zekerheid kan doen, komt, omdat het zijdelings eenigszins samengedrukt is en daardoor ook niet zoo breed, als het door MOBERG afgebeelde pygidium. Misschien is het laatste, dat afkomstig is uit lei, eenigszins plat gedrukt; terwijl dat uit mijn zwerfblok nog den oorspronkelijken vorm bezit. Het is echter ook mogelijk, dat het van eene nieuwe Shumardia-soort afkomstig is. Volgens HENNIG [2]) komt eene zoodanige in de Ceratopyge-zone van Fagelsång voor. Ongelukkig laat de verhandeling, waarin deze nieuwe soort zeker beschreven zou worden en welke volgens genoemden schrijver destijds spoedig verschijnen zou, nog steeds op zich wachten.

7. *Orthis Christianiae* Kjerulf [3]). Verscheidene kleppen van deze kleine Brachiopood lieten zich vinden.

De drie eerste trilobietensoorten worden volgens TULLBERG [4]) ook in de onderste lagen van de Oelandsche Orthocerenkalk aangetroffen, maar daar dit niet het geval schijnt te zijn met de andere fossielen, aarzel ik niet om dit zwerfblok een stuk Ceratopyge-kalk te noemen.

Zwerfblokken uit de Ceratopyge-zone met resten van trilobieten schijnen in het Duitsche en Nederlandsche diluvium zeer zeldzaam te zijn. Voor zoover ik kan nagaan zijn twee door REMELÉ [5]) en een door STOLLEY [6]) als zeker hiertoe behoorend vermeld. Zij komen echter niet met dat van Hemelum overeen, daar die van REMELÉ zeer bont van kleur zijn en dat van STOLLEY een stuk gele ijzeroker is, dat volgens hem door verweering waarschijnlijk uit een ijzerrijk, kleihoudend gesteente ontstaan is.

Vroeger is door REMELÉ [7]) verklaard, dat het bij Neustrelitz ge-

---

1) BRÖGGER, loc. cit. pag. 125. Tab. XII. fig. 9.
MOBERG, Om en afdelning inom Oelands Dictyonemaskiffer samt som motsvarighet till Ceratopygeskiffern i Norge. Sveriges geologiska undersökning. Ser. C. No. 109. pag. 4.

2) HENNIG, Geologischer Führer durch Schonen. 1900. pag. 33.

3) GAGEL, Die Brachiopoden der cambrischen und silurischen Geschiebe im Diluvium der Provinzen Ost- und Westpreussen. Beiträge zur Naturkunde Preussens, herausgegeben von der Physikalisch-Oeconomischen Gesellschaft zu Königsberg. No. 6. 1890. pag. 34. Taf. II. fig. 22.

4) TULLBERG, Förelöpande redogörelse för geologiska resor på Oeland. Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar. 1882. Bd. VI. pag. 231.

5) REMELÉ, Ueber das Vorkommen des Schwedischen Ceratopyge-kalks unter den Norddeutschen Diluvialgeschieben. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellschaft 1881. Bd. 33. pag. 696.

6) STOLLEY, loc. cit. pag. 135.

7) REMELÉ, loc. cit. pag. 500, 695.

vonden zwerfblok, waaruit BEYRICH zijn Harpides rugosus beschreef, vermoedelijk Ceratopyge-kalk zou zijn. Hiertoe besloot hij voornamelijk, omdat in de Zweedsche en Noorweegsche Ceratopyge-zone de meest naverwante soort n.l. Harpides rugosus Sars et Boeck voorkomt en destijds geene soort van dit geslacht in hoogere lagen aangetroffen was. Nu echter later door TULLBERG [1]) meegedeeld is, dat in de onderste grauwe Orthocerenkalk van Oeland eene nieuwe soort van Harpides voorkomt, is de waarschijnlijkheid, dat dit zwerfblok Ceratopyge-kalk is, kleiner geworden. Te meer, daar volgens REMELÉ dit zwerfblok zeer veel op glauconietische Vaginatenkalk (= onderste grauwe Orthocerenkalk) gelijkt.

Let men alleen op de petrographische geaardheid en de aanwezigheid van Orthis Christiniae, dan zijn er wellicht meer overeenkomstige zwerfblokken in het Duitsche diluvium gevonden. Zoo vermeldt GOTTSCHE [2]) een lichtgrijzen splinterigen kalksteen met eene groene en gele tint, welke LUNDGREN voor Ceratopyge-kalk hield. Hij deelt echter tevens mede, dat deze volkomen overeenkomt met door DAMES bij Aeleklinta verzamelde handstukken van Ceratopyge-kalk, terwijl volgens HOLM [3]) aldaar deze afdeeling van het ondersiluur ontbreekt.

Ook behoort hiertoe dan misschien de Ceratopyge-kalk, welke STEUSSLOFF [4]) onder *b* beschreef als eene lichtgrauwe kalk met eene groenachtige tint en eene kleine Orthis.

Verder schijnen overeenkomstige zwerfblokken dan ook aangetroffen te zijn door STOLLEY [5]). Alleen die stukken komen dan in aanmerking, welke volgens hem zoo dicht zijn, dat ze op serpentijn gelijken.

In het oostelijk gedeelte van het Duitsche diluvium is dan misschien ook wel een dergelijk zwerfblok gevonden. Ten minste GAGEL [6]) spreekt van een groenachtig, op sommige plaatsen door verweering iets geel gevlekt stuk harden kalksteen, waarin de kleine glauconiet-korrels tamelijk verspreid optreden. Of het dicht is, vermeldt hij echter niet.

Hoewel in al deze stukken, uitgezonderd dat van STEUSSLOFF de

---

1) TULLBERG, loc. cit. pag. 232.

2) GOTTSCHE, Die Sedimentär-Geschiebe der Provinz Schleswig-Holstein. 1883. pag. 14.

3) HOLM, Om de vigtigaste resultaten från en sommaren 1882 utförd geologisk-palaeontologisk resa på Oeland. Oefversigt of Kongl. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar. 1883. pag. 67.

4) STEUSSLOFF, Sedimentärgeschiebe von Neubrandenburg. Archiv des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg. 1892. pag. 163.

5) STOLLEY, Die cambrischen und silurischen Geschiebe Schleswig-Holsteins und ihre Brachiopodenfauna. Archiv für Anthropologie und Geologie Schleswig-Holsteins und der benachbarten Gebiete. 1895. Bd. I. pag. 43.

6) GAGEL, loc. cit. pag. 9. 1*b*.

aanwezigheid van Orthis Christianiae opgegeven wordt en ze petrographisch min of meer op mijn zwerfblok schijnen te gelijken, durf ik toch niet als zeker aannemen, dat zij hiermee in nauwe betrekking staan.

Verder dient nagegaan te worden, waar overeenkomstige kalksteen nog als vaste rots aangetroffen wordt. Zeker is dit het geval te Ottenby aan de westkust van het meest zuidelijke gedeelte van Oeland. Hiervan heb ik mij dezen zomer kunnen overtuigen. Niet alleen is de Ceratopyge-kalk aldaar meestal van dezelfde petrografische geaardheid, maar ook is zij rijk aan versteeningen. Naar het midden van dit eiland moet deze laag volgens HOLM minder ontwikkeld zijn en de kleur meer roodachtig worden. Ook is zij daar armer aan versteeningen, zoodat gewoonlijk alleen Orthis Christianiae aangetroffen wordt. Zij ontbreekt volgens genoemden schrijver op het noordelijk gedeelte van Oeland.

In Schonen is Ceratopyge-kalk alleen met zekerheid aangetroffen bij Fågelsång. Deze bezit echter eene meer blauwachtige kleur, zooals ik kan waarnemen aan een stuk, dat ik van Prof. MOBERG ontving.

Misschien komt overeenkomstige kalksteen ook voor in West-Gotland op de Kinnekulle en den Hunneberg. Volgens LINNARSSON [1]) is die van de Kinnekulle eene harde, lichtgrijze, meestal blauw- en groenachtige kalk met dikwijls talrijke, kleine, zwartgroene glauconietkorrels. Van die van den Hunneberg schrijft hij, dat ze niet of weinig bitumineus, soms dicht dan weer kristallijn, of zwart of grijs is, terwijl ze dikwijls ook pyriet bevat. Zooals men ziet is de mogelijkheid, dat aldaar dergelijke kalksteen aanwezig is, niet uitgesloten; maar zonder vergelijkingsmateriaal valt hier niets met zekerheid te zeggen.

Verder is Ceratopyge-kalk, welke zooals bekend is niet in de Russische Oostzee-provinciën voorkomt, nog als vaste rots bekend in het zuiden van Noorwegen in de omstreken van Christiania en Mjösen. Volgens HOLM [2]) komt zij soms zooveel met die van Ottenby op Oeland overeen, dat hij ze daarvan niet zou kunnen onderscheiden. BRÖGGER [3]) noemt de kleur echter telkens blauw, zoodat ik vermoed, dat ze wat de kleur betreft, meer op die van Fågelsång gelijkt. Een stuk Ceratopyge-kalk, dat ik in het geologisch Instituut te Groningen zag, schijnt dit te bevestigen.

Ten slotte is nog na te gaan, waar de plaats van herkomst van dit zwerfblok is te zoeken. Ik vermoed, dat ze niet ver van Ottenby

---

[1]) LINNARSSON, loc. cit. pag. 30, 56.

[2]) HOLM, loc. cit.

[3]) BRÖGGER, loc. cit. pag. 14.

is gelegen. Ten eerste pleit hiervoor de in alle opzichten volkomen gelijkenis van ons zwerfblok met de aldaar voorkomende Ceratopyge-kalk. Ook de omstandigheid, dat ik in de leemgroeve onder Hemelum vele ook op Oeland voorkomende soorten van zwerfblokken gevonden heb, maakt dit waarschijnlijk. Ik heb hiervoor slechts te herinneren aan de vroeger beschreven stukken van Scolithus-zandsteen, zandsteen met elkaar kruisende lagen en Discinella Holsti-zandsteen, terwijl dit aantal nog gemakkelijk vermeerderd kan worden, zooals ik spoedig hoop aan te toonen. Door deze overeenkomst in zwerfblokken wordt de waarschijnlijkheid, dat het ijs over die streken tot ons gekomen is, grooter en daardoor tevens de kans, dat een stuk Ceratopyge-kalk van daar naar hier gebracht is.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer J. P. KUENEN: *„Over het kritisch mengpunt van twee vloeistoffen."*

Onder het kritisch mengpunt van twee vloeistoffen verstaat men in het algemeen een punt, waar twee coëxisteerende vloeistoffen in elk opzicht gelijk worden; op het ψ-vlak beantwoordt aan zulk een punt een plooipunt van de vloeistofplooi en in de volume-samenstelling (v—x) figuur een eindpunt of kritisch punt van de grenslijn voor twee vloeistoffen. Meer in het bijzonder wordt met kritisch mengpunt dat punt bedoeld, waar de vloeistoffen zich in den kritischen toestand en gelijktijdig onder de drukking van den verzadigden damp bevinden. In de v—x figuur is dit het punt, waar de vloeistoflijn met haar kritisch punt de damp-vloeistoflijn aanraakt en derhalve bij temperatuursverandering het kritisch punt te voorschijn komt of verdwijnt. Deze aanraking kan aan de binnenzijde van de damp-vloeistoflijn plaats vinden — dan ligt dus de vloeistoflijn op het oogenblik der aanraking geheel in het metastabiele en labiele deel der figuur — of aan de buitenzijde, als wanneer de vloeistoflijn in het praktische gedeelte der figuur valt. Er komen ook gevallen voor, waar omgekeerd een damp-vloeistoflijn met een vloeistoflijn in aanraking komt, bijvoorbeeld bij methaan en methylalkohol. Al deze gevallen nu voldoen aan dezelfde meetkundige voorwaarde, n.l. de aanraking van een grenslijn in een kritisch punt met een andere grenslijn, en de gevolgtrekkingen, welke uit deze voorwaarde voortvloeien, moeten dus ook in al die gevallen geldig zijn. Om niet door een te algemeene behandeling aan de duidelijkheid te kort te doen,

zullen wij bij de verdere bespreking het geval in oogenschouw nemen, waar een vloeistoflijn met haar kritisch punt de damplijn aan de buitenzijde aanraakt. Daar de grenslijnen zich in het algemeen bij verwarming samentrekken, moeten in het aangenomen geval de twee grenslijnen bij temperatuursverhooging zich van elkander scheiden, terwijl zij elkaar bij afkoeling gaan doorsnijden. Deze ligging der grenslijnen is het eerst door VAN DER LEE [1]) bij mengsels van phenol en water aangetroffen.

Zoolang de vloeistoflijn de damplijn doorsnijdt, kunnen op de door VAN DER WAALS aangegeven wijze de metastabiele en labiele evenwichten in de beschouwing opgenomen worden: ziet men dan tijdelijk van het driephasenevenwicht af, zoo bestaat er in de coëxisteerende phasen een continue overgang de geheele damplijn langs; de dampphase gaat daarbij tweemaal door een keerpunt, n.l. op de oogenblikken, wanneer de vloeistofphase door de spinodale lijn van de vloeistofplooi heengaat; in deze punten bereikt de drukking, beschouwd als een functie van de samenstelling der vloeistof, een maximumwaarde [2]). Veelal komt er nog de verdere bijzonderheid bij, dat tusschen de twee genoemde punten een toestand ligt, waar de samenstelling van damp en vloeistof gelijk zijn en waar dus weer de drukking een maximum of minimum is, hetwelk in dit geval tusschen de twee andere maxima als minimum optreedt: een gevolg daarvan is, dat de driephasen-drukking grooter is dan die van de naburige mengsels en dat de samenstelling van den damp tusschen de samenstellingen der coëxisteerende vloeistoffen gelegen is. Dit laatste is het door VAN DER LEE aangenomen geval, ofschoon, zooals later uit de metingen van SCHREINEMAKERS [3]) gebleken is, het maximum bij phenol en water buiten den driephasendriehoek ligt.

Bij nadering tot het kritisch punt komen de twee vloeistoffen dichter bijeen en vallen in dit punt samen: wat gebeurt nu hierbij met het minimum ($x_1 = x_2$) in het zooeven genoemde geval, dat zich een dergelijk punt in het labiele deel van de figuur bevindt? De eenvoudigste onderstelling is, dat dit minimum tot op het laatste oogenblik tusschen de beide maxima en dus a fortiori tusschen de twee coëxisteerende vloeistoffen in blijft liggen, en dat tengevolge daarvan in het kritisch punt zelf alle genoemde bijzondere punten zich tot één maximum-punt vereenigen: in het kritisch punt zou dan blijkbaar weder $x_1 = x_2$. Deze gang van zaken werd zoowel

---

[1]) VAN DER LEE, Dissertatie, Amsterdam 1898. Zeitschr. Physik. Chemie 33 p. 622.

[2]) VAN DER WAALS, Continuität II, p. 18, fig. 3.

[3]) SCHREINEMAKERS, Zeitschr. Physik. Chemie, 35, p. 461.

door mijzelf [1]) als door VAN DER LEE [2]) bijna als van zelf sprekend aangenomen en toch komt hij mij nu bij een meer nauwkeurig onderzoek als onjuist voor. VAN DER LEE meende zelfs de juistheid der genoemde beschouwing met behulp van bekende thermodynamische betrekkingen te kunnen bewijzen. [3])

Voert men in de bekende formule voor de dampdrukking

$$\frac{dp}{dx_1} = \frac{x_2 - x_1}{v_{21}} \left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_p$$

de voorwaarde in, welke in de reeds genoemde snijpunten met de spinodale lijn en dus a fortiori in het kritisch punt geldt, n. l. $\left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_p = 0$, zoo wordt $\frac{dp}{dx_1} = 0$ en derhalve is de drukking een maximum. Deze laatste gevolgtrekking is echter onjuist: men kan n. l. gemakkelijk bewijzen, dat voor p niet alleen de genoemde vergelijking geldt, maar tevens $\frac{d^2p}{dx_1^2} = 0$. In het raakpunt der twee plooien toch geldt blijkbaar niet slechts $\left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_p = 0$, maar tegelijkertijd $\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_p = 0$, omdat de spinodale lijn der vloeistofplooi de connodale der dampplooi aanraakt, en voor deze vergelijking mag ook eenvoudig $\left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_1^3}\right)_p = 0$ geschreven worden, omdat in het kritisch punt de druklijn dezelfde raaklijn bezit. Berekent men nu uit de vergelijking voor $\frac{dp}{dx_1}$ de waarde van $\frac{d^2p}{dx_1^2}$, zoo vindt men

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} = \frac{x_2 - x_1}{v_{21}} \left(\frac{\partial^3 \zeta_1}{\partial x_1^3}\right)_p + \frac{1}{v_{21}} \left(\frac{dx_2}{dx_1} - 1\right) \left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_p - \frac{1}{v_{21}^2} \frac{dv_{21}}{dx_1} (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_p.$$

Hierin zijn alle termen gelijk aan 0, daar v_{21} en $\frac{dv_{21}}{dx}$ geen bijzondere waarden aannemen. *In het algemeen is de drukking in het kritisch punt dus geen maximum; de vloeistoftak van de grenslijn in de p—x figuur heeft in het kritisch punt een buigpunt met een raaklijn evenwijdig aan de x-as.* Nu is toch de gevolgtrekking van VAN DER LEE juist, indien wij bovendien de voorwaarde $x_1 = x_2$ als *nieuwe voorwaarde* invoeren: dan wordt n.l. ook het volgende dif-

---

[1]) KUENEN en ROBSON, Phil. Mag. (5) 48 p. 184, fig. 2.

[2]) VAN DER LEE, l. c. p. 69.

[3]) VAN DER LEE, l. c. p. 74.

ferentiaalquotient $\frac{d^3p}{dx_1^3}$ gelijk aan nul. Men vindt toch na substitutie van $\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x^2_1} = 0$ en $\frac{\partial^3\zeta_1}{\partial x^3_1} = 0$ de volgende uitdrukking:

$$\frac{d^3p}{dx_1^3} = \frac{x_2 - x_1}{v_{21}} \left(\frac{\partial^4\zeta_1}{\partial x_1^4}\right)_p$$

en deze uitdrukking verdwijnt alleen, indien $x_1 = x_2$, daar $\frac{\partial^4\zeta}{\partial x^4}$ niet gelijk nul is.

Ook zonder van de formules gebruik te maken kunnen dezelfde gevolgtrekkingen meetkundig uit de p—x figuur worden afgeleid: is er geen minimum tusschen de beide maxima, zoo vallen in het kritisch punt drie snijpunten samen, en is er dus een buigpunt; is er bovendien nog een minimum, zoo vallen vier snijpunten samen en heeft men een maximum van de tweede orde.

Nu mag echter niet als bewezen worden aangenomen, dat het genoemde minimum tot op het laatste oogenblik binnen de maxima blijven zal: de voorwaarde $x_1 = x_2$ is van de voorwaarde der kritische aanraking volkomen onafhankelijk; dit blijkt reeds hieruit, dat het punt, waar $x_1 = x_2$, ver van het kritisch punt verwijderd kan zijn, zooals bij phenol en water, en dat er gevallen van kritische aanraking voorkomen, waar noch binnen noch buiten het drie-phasen evenwicht een maximum bestaat, zooals bij mengsels van ethaan met de lagere alkoholen [1]). De vraag moet dus nu nog beantwoord worden: hoe kan het maximum ($x_1 = x_2$), dat veelal door het drie-phasen evenwicht omsloten wordt, daaruit te voorschijn komen? Dit geschiedt op de volgende wijze: het punt, waar $x_1 = x_2$, nadert een der beide maxima en valt daarmede bij zekere temperatuur samen; in dat punt geldt $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_p = 0$ en $x_1 = x_2$; met behulp der formule voor $\frac{dp}{dx_1}$ en de daaruit af te leiden waarde van $\frac{d^2p}{dx_1^2}$, of ook eenvoudiger onmiddellijk uit de figuur, bewijst men, dat $\frac{dp}{dx_1}$ en $\frac{d^2p}{dx_1^2}$ beide verdwijnen, m. a. w. de grenslijn in de p—x figuur heeft daar een buigpunt met horizontale raaklijn.

Een oogenblik later zijn de twee punten elkaar voorbijgegaan en nu zijn hun rollen verwisseld, d. w. z. het punt, waar $x_1 = x_2$, is nu een werkelijk maximum geworden — voorloopig nog in het metastabiele gedeelte — en het andere maximum is een minimum geworden, zooals in de lijn voor zwaveligzuur en water, door

[1]) Kuenen en Robson, Phil. Mag. (5) 48, p. 192, verv.

VAN DER WAALS in teekening gebracht[1]). Nog iets later en het maximum bereikt de eene coëxisteerende vloeistof en treedt naar buiten terwijl het maximum en minimum in het niet stabiele gebied ten slotte te zamen komen in een punt, waar $\frac{dp}{dx_1}$ en $\frac{d^2p}{dx_1^2}$ weder beide verdwijnen, omdat $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ en $\frac{\partial^3\zeta}{\partial x^3}$ gelijk nul worden, terwijl $x_1 \gtrless x_2$.

Beschouwen wij ter verduidelijking nog eens de verschijnselen in omgekeerde richting, d. w. z. bij dalende temperatuur: boven het kritisch mengpunt bestaat er een afzonderlijke vloeistofplooi met plooipunt naar de dwarsplooi gekeerd; in deze besta een sterk uitbesproken maximum; laat nu de temperatuur dalen: op zeker oogenblik komt de lengteplooi met de dwarsplooi in aanraking. Zoolang het omgekeerde niet kan worden bewezen, moeten wij aannemen, dat deze aanraking niet in het maximum-punt, maar op grooteren of kleineren afstand daarvan plaats vindt: zonder twijfel is deze afstand somtijds zeer gering, maar dat doet tot de redeneering natuurlijk niet af; bij verdere daling wordt dit maximum in vele gevallen door de vloeistofplooi in zich opgenomen: het passeert achtereenvolgens de connodale en de spinodale lijn, en ligt dan ten slotte daar, waar het bij lage temperatuur wordt aangetroffen. Het zal wel onnoodig zijn de overeenkomstige veranderingen in de damplijn in de p-x figuur aan te geven: moeilijkheden doen zich daarbij niet voor.

Zooals in den aanvang reeds werd vermeld, geldt een en ander evenzeer in andere gevallen dan het hier besprokene, bijvoorbeeld, waar de vloeistoflijn binnen de damplijn gelegen is en er bij temperatuursverhooging uit te voorschijn komt, zooals bij triethylamine en water[2]) of er bij temperatuursverhooging in verdwijnt, zooals bij propaan en methylalcohol[2]); bestaat er in een dergelijk geval een maximum, zoo gelden dezelfde wetten.

De bovenstaande uitkomsten kunnen aldus worden samengevat:

Het kritisch mengpunt van twee vloeistoflagen valt niet samen met een eventueel bestaand punt van maximum dampspanning; dit laatste punt kan echter voorbij het kritisch punt vroeger of later binnen het drie-phasen evenwicht worden opgenomen; in het kritisch mengpunt heeft de grenslijn voor de vloeistoftak in de p-x figuur een buigpunt met raaklijn evenwijdig aan de x-as.

Dundee, University College.

---

[1]) VAN DER WAALS, Continuität II p. 18, fig. 3.

[2]) Over deze mengsels zie een verhandeling, welke spoedig in de Philosophical Magazine verschijnt. October 1903.

Dierkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens den Heer HUBRECHT eene mededeeling aan van Professor HANS STRAHL te Giessen: *„Die Rückbildung der Uterus-Schleimhaut nach dem Wurf bei Tarsius spectrum."*

Der grossen Liebenswürdigkeit des Herrn Professor HUBRECHT verdanke ich ein ausserordentlich interessantes Material von Uteris von Tarsius spectrum, welches es erlaubt, die Rückbildungserscheinungen zu verfolgen, die der Uterus dieses Tieres während seiner puerperalen Zeit durchläuft.

Es was dies Material für mich besonders wertvoll, weil ich früher Gelegenheit gehabt habe, den gleichen Vorgang bei einer Reihe anderer Säuger untersuchen zu können und mir nunmehr die Möglichkeit gegeben war, festzustellen, wie weit Tarsius mit den bisher beobachteten Formen übereinstimmt, bez. von denselben abweicht.

Es stand mir zu diesem Zweck eine grössere Reihe von Uteris zur Verfügung; ein solcher, aus der letzten Zeit der Gravidität, eine ganze Anzahl aus einer Zeit ziemlich bald nach dem Wurf, andere aus späterer und endlich einige solche, welche den Bau der nicht graviden und nicht puerperalen Uterus erkennen liessen.

Wenn ich im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen kurz zusammen stelle, so kann ich gleich vorausschicken, dass die fraglichen Rückbildungsvorgänge bei Tarsius durchaus eigene Wege gehen und mit keiner der bisher genauer untersuchten Säugetierformen übereinstimmen.

Soweit unsere Kenntnisse bis heute reichen, kann man die (nach der älteren Terminologie als deciduate zusammengefassten) Säuger mit sog. Vollplacenta nach den Rückbildungserscheinungen post partum in drei Gruppen gliedern. Bei der ersten, zu welcher der Mensch und die Affen gehören, sitzt die Placenta breit auf der Innenfläche des Uterus auf und neben derselben fehlt auf der zur Decidua vera umgewandelten Schleimhaut das Epithel vollkommen.

Bei der zweiten Gruppe sitzt zwar die Placenta ebenfalls breit auf, aber neben dieser ist die Fruchtkammer durchweg von Uterusepithel ausgekleidet. Solche Uteri findet man bei Raubtieren. Bei vielen Nagern kommt die dritte Form vor; hier ist nicht nur die Fruchtkammer am Ende der Gravidität ebenfalls mit Epithel ausgekleidet, sondern dieses Epithel geht auch vom Placentarrande aus noch unter die Placenta herunter, letztere so unterminierend, dass sie schliesslich nur durch einen schmalen, die Gefässe führenden Stiel mit der Uteruswand zusammenhängt.

Es leuchtet ohne weiteres ein, dass — im ganzen — die Uteri der

dritten Gruppe relativ rasch ihr nicht puerperales Aussehen wieder erreichen werden, während die Uteri der ersten hierzu der ausgiebigsten Umwandlung bedürfen.

Wir können gleich zufügen, dass Tarsius zur letzt aufgezählten Gruppe gehört. Die Fruchtkammer bei dem Uterus gravidus kurz vor dem Wurf war vollkommen mit Epithel ausgekleidet und dieses zog sich unter dem Placentarrand gegen die Placentarmitte hin bis an einen die Placentargefässe führenden Bindegewebsstrang, den Placentarstiel.

Wie Hubrecht in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Placenta von Tarsius bereits beschrieben hat, erhalten sich an dem Placentarstiel Conglomerate von Uterindrüsen, deren Epithelien sich z. Th. in allen möglichen Stadien der Rückbildung befinden, während andere von gut erhaltenen Zellen ausgekleidet sind. Diese Drüsenreste an der Placentarstelle spielen während der puerperalen Involution des Uterus eine bemerkenswerte Rolle.

Bei zweien der puerperalen Uteri finde ich die Placenta noch in denselben vor; ich halte es für möglich, dass hier physiologische und nicht etwa pathologische Verhältnisse insofern vorliegen, als vielleicht nach der Geburt der Frucht die Placenta nicht sofort ausgestossen sondern noch eine kürzere Zeit in den mütterlichen Geschlechtswegen zurückgehalten wird.

Ist die Placenta ausgestossen, so lässt sich die Placentarstelle noch eine ganze Zeit lang als etwas besonderes makroskopisch oder mit Lupenvergrösserung in der Uterusschleimhaut erkennen. Sie ragt als ein kleiner rundlicher oder ovaler Polster, das ich als Placentarbeet bezeichne, über der benachbarten Schleimhaut hervor. Das Polster ist, wie die mikroskopischen Praeparate lehren, bedingt durch die Zusammendrängung der im Placentarstiel neben den Gefässen gelegenen Drüsenreste, die ich „paravasculären Epithelschläuche" nenne; in ihrer Mitte bilden die Reste der thrombosierten Placentargefässe einen „Placentarzapfen".

Neben dem Placentarbeet ist die Schleimhaut in Fältchen gelegt, welche vielfach wie kleine Säckchen oder Beutelchen in das Lumen des Uterus vorspringen.

Bei den nun einsetzenden Rückbildungsvorgängen muss man unterscheiden die Veränderungen, welche in dem vorhandenen Material an sich, und diejenigen, welche in topographischer Beziehung vor sich gehen.

Was erstere anlangt so ist für die neue Schleimhaut — und nur deren Veränderung soll hier beschrieben werden — bereits während der Gravidität so viel Material geliefert worden, dass es sich jetzt

wesentlich um Fortschaffung von Ueberflüssigem handelt. Namentlich Epithel wird, so weit entbehrlich, durch Zerfall ausgeschaltet.

Topographisch gehen aber zwei Vorgänge nebeneinander her. An der ehemaligen Placentarstelle liegen als paravasculäre Epithelschläuche grosse Mengen von Resten von Uterindrüsen, während in den übrigen Abschnitten der Fruchtkammer Drüsen nur ganz spärlich vorhanden sind.

Da in den beiden Uterushörnern des nicht puerperalen Uterus die alsdann schmalen und langen Drüsen ziemlich dicht stehen und gleichmässig verteilt sind, so müssen, damit das erreicht wird, nunmehr zwei Vorgänge neben einander ablaufen. An der ehemaligen Placentarstelle wird das vorhandene Material der grossen und weiten paravasculären Schläuche zum grösseren Teil eliminiert, indem dieselben zu Grunde gehen. Ein Rest wird wohl erhalten und zum Aufbau neuer Uterindrüsen verwendet.

In dem übrigen Abschnitt der Fruchtkammer werden neue Drüsen in grosser Zahl von der Epitheldecke aus gebildet nach einem Modus, wie er bei der Drüsenentwicklung während der Foetalzeit abläuft, indem kleine Epithelzapfen von der Oberfläche aus in die Tiefe der Schleimhaut sich einsenken.

Dabei wird unter Rückbildung und gleichzeitiger Contraction der Muskulatur der ganze Uterus und mit ihm natürlich die Schleimhaut wesentlich verkleinert; das geschieht unter dem Auftreten von Bildern, wie ich solche in keinem der bisher von mir untersuchten puerperalen Säugeruteri gesehen habe.

Wie die Vorgänge im einzelnen ablaufen, wird demnächst von Dr. W. Kurz in einer ausführlichen mit Abbildungen ausgestatteten Arbeit beschrieben, in welcher auch die zugehörige Litteratur genauere Berücksichtigung erfahren wird.

Physiologie. — De Heer Winkler biedt namens den Heer G. A. van Rijnberk eene mededeeling aan: „*Over het in centripetale richting afsterven van sensibele huidgebieden*".

De wijze waarop het geisoleerde huidwortelveld (dermatoom) bij den hond afsterft wanneer een drukking den betrokken wortel doodt, doet het vermoeden rijzen dat de eigenaardige serie van geleidelijke versmallingen en inkrimpingen, van buik naar rug en van de zijden naar het midden, op een zeer eenvoudig mechanisme berust. Dit is in een vroegere mededeeling [1]) uiteengezet. Wan-

[1]) Prof. C. Winkler en Dr. G. A. van Rijnberk. Over functie en bouw van het rompdermatoom I, II, III, Kon. Acad. d. Wet. Amst. 1901—'02 en IV ibid. 1903.

neer een zenuw langzaam sterft, gaat de gevoeligheid in het sensibele huidgebied het eerst in het meest periphere gedeelte ervan te niet; het verdwijnen der gevoeligheid schrijdt dan in centripetale richting voort.

Om deze ervaring ook bij menschen te toetsen, bediende ik mij van het oude experiment der compressie van den nervus ulnaris. Met de noodige voorzorgsmaatregelen om het trauma juist te localiseeren, deed ik dit experiment twee keer bij mij zelf. De resultaten waren, naar het mij toeschijnt, volkomen in overeenstemming met bovengenoemden regel. Zij kunnen als volgt beschreven worden. Kort na het begin der compressie (een potlood in de fossa ulnaris) bemerkt men paraesthesiën, voornamelijk in den top van den van den vierden en vijfden vinger, welke langzamerhand afdalen, en zich over de geheele ulnaire zijde der hand verbreiden, om eindelijk in volkomen ongevoeligheid over te gaan. Prikt men nu met een scherpe speld de huid van het ulnarisgebied in de eerste periode der paraesthesiën, dan schijnt het ontwijfelbaar dat de pijnsensatie in de pink veel minder scherp is dan in het ulnaire gedeelte der hand. Wat later begint een nieuw verschijnsel: er vindt een duidelijke dissociatie der gewaarwording plaats. Men voelt namelijk bij elken prik eerst een lichte aanraking; wat later pas pijn, die vrij lang aanhoudt. Ook dit dissociatieverschijnsel begint in de pink. Nog later begint het ook in de ulnaire zijde der hand, terwijl het in de pink reeds van karakter veranderd is. Daar is namelijk het interval tusschen tast- en pijngewaarwording grooter, en deze laatste veel zwakker geworden. Eindelijk blijft de pijngewaarwording geheel uit en slechts de tastgewaarwording over, totdat ook deze weg blijft en eerst de pink, dan ook de ulnaire zijde van de hand geheel gevoelloos geworden is.

Zooals ik reeds zeide, schijnen mij deze resultaten, althans voor de pijnprikkels, volkomen in overeenstemming te zijn met de bij onze experimenten op honden opgedane ervaring. Bij ongeveer gelijke oorzaak, (n. l. langzame opheffing der geleiding in een zenuwbaan), zijn de gevolgen, zoowel voor het sensibele ulnarisgebied als voor het dermatoom, gelijk. In beide huidvelden begint in het verst van het centrum afliggende, dus meest periphere stuk, de pijngevoeligheid te verdwijnen en dit proces schrijdt in centripetale richting voort. Wat de dissociatie aangaat, daarover hebben ons de experimenten op honden eveneens geleerd, dat niet zelden, bij het knijpen in de gevoelige zone, een belangrijke verlating der reactie op den pijnprikkel werd waargenomen. Vooral wanneer deze zone klein was, of na belangrijke inkrimping van het kernveld was overgebleven werd in

den regel ook een zeer langdurige pijnreactie waargenomen. In volkomen overeenstemming staan dus de resultaten der experimenten bij mij zelf met die, welke bij honden werden verricht.

Voor de tast-sensatie leerden de experimenten op honden niets, daar wij bij onze bepalingen nooit anders dan pijnprikkels konden gebruiken. Het ulnaris-experiment doet ons echter zien, dat de tastzin-paralyse later intreedt dan die van het pijngevoel. Het in centripetale richting afsterven ervan kan niet zoo duidelijk worden aangetoond.

In elk geval heeft het hier beschreven feit eenige beteekenis, ook in verband met SHERRINGTON's mededeeling [1]) over dissociatieve anaesthesie, waarop in de vierde mededeeling [2]) over functie en bouw van het rompdermatoom werd gewezen.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt mede namens Dr. VAN RIJNBERK een mededeeling aan: *„Over functie en bouw van het rompdermatoom"*. (IV).

In drie vorige meêdeelingen [3]) werden eenige waarnemingen omtrent bouw en functie van de rompdermatomen behandeld. Thans wordt op grond van eenige nieuwe ter zake dienende experimenten, een poging gewaagd om het voorafgaande tot een voorloopig geheel te rangschikken, ten einde het aan de hand van physiologische methoden gevondene, met de anatomische gegevens der periphere huidinnervatie van den romp in overeenstemming te brengen.

Bij den mensch is de topographie en de juiste vorm van de verschillende rompdermatomen nog niet geheel zeker bekend. Wat er van bekend is, is meerendeels afgeleid uit de betere waardeering der huidinnervatie van de nervi intercostales. [4])

Het ligt echter voor de hand dat, bij het physiologisch experiment, de anatomische verhoudingen in de peripherie, een uitdrukking zullen moeten vinden, en de volkomen identiteit onzer langs physiologischen weg bepaalde dermatomen met de uitbreidingsgebieden der huidtakken van de nervi intercostales, is uiterst waarschijnlijk.

Wij meenen zelfs, dat dit bij den hond door onze experimenten wordt bewezen. Immers nauwkeurige beschouwing van een reeks kernvelden, voert de dan waargenomen vormverschillen, welke zich

---

[1]) Journal of Physiology. vol. 27, 1901—'02.

[2]) Versl. Kon. Akad. der Wetensch. te Amsterdam, 31 Oct. 1903.

[3]) Zie Verslagen der Kon. Akademie 30 Nov., 28 Dec. 1901, 22 Febr. 1902.

[4]) BOLK. Een en ander uit de segmentaal-anatomie van het menschelijk lichaam. Ned. Tijdschr. v. Geneesk. 1897. Bd. II. No. 10.

als inkortingen of onderbrekingen verraden, terug op periphere anatomische verhoudingen. De indeeling van het onderbroken kernveld in een dorsaal en ventraal stuk volgt bijna van zelf uit de anatomie van de intercostale zenuw, wier huidtakken uit een posterieuren en anterieuren, respectievelijk uit een dorsalen en lateroventralen stam bestaan. De plaats waar het kernveld gewoonlijk wordt onderbroken of waar het, omgekeerd, in gunstige gevallen het breedst wordt gevonden: het laterale stuk dus, van ons rompdermatoom, beantwoordt aan het huidgebied van de rami cutanei laterales dezer zenuw.

Op die wijze, lost het kernveld zich ook voor den physioloog op, in drie individueel verschillende stukken, welker vorm en functie elk, voor zich moeten worden besproken. Want die kennis moet vooraf gaan, wil men de beteekenis der dermatomen op de extremiteiten begrijpen.

Het dorsale stuk van het kernveld heeft den vorm van een afgeknotten driehoek, waarvan de basis tegen de dorsale middellijn is gelegen. Zijn top nadert de laterale lijn. Men kan tusschen laatstgenoemde en de dorsale middellijn een voorste oksel-liesplooilijn trekken, die dan ongeveer de toppen der dorsale stukken bevat. Uit onze vorige meêdeelingen is reeds gebleken, dat in gunstige gevallen het dorsale kernveld aan de dorsale middellijn bijna de breedte van het geheele dermatoom bezit. In minder gunstige gevallen is het smaller, in zeer ongunstige trekt het zich samen tot de gevoelige area niet ver van de dorsale middellijn gelegen (fig. 1, 2, 3, 4, *a*). Daar (zie fig. 1.*a*) ligt een maximum van het dorsale stuk van het kernveld, tevens het ultimum moriens van het geheele dermatoom. (fig. 1 p. 479).

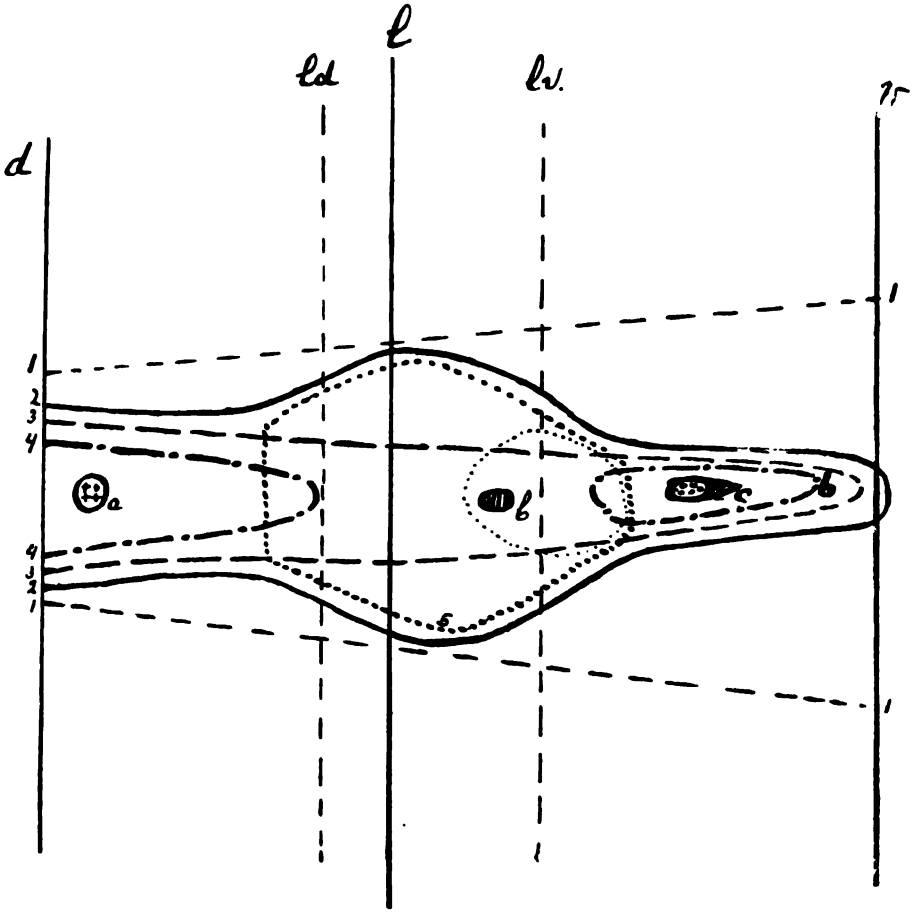


Fig. 1. De onderdeelen van het dermatoom.

d = dorsale } middellijn.
v = ventrale }
l = laterale lijn.
ld = dorso-laterale grenslijn (dorsale oksel-liesplooilijn).
lv = ventro-laterale grenslijn (ventrale oksel-liesplooilijn).
1 = Begrenzing van het theoretisch dermatoom.
2 = Begrenzing van het dermatoom (kernveld) zooals het in de gunstigste gevallen wordt gevonden.
3 = Begrenzing van het kernveld in minder gunstige gevallen.
4 = Begrenzing van het dorsale kernveldstuk en 6 begrenzing van het ventrale kernveldstuk zooals nog ongunstiger gevallen bij onderbroken kernvelden te zien geven.
5 = Begrenzing van het laterale kernveldstuk.

a = dorsaal *b* = lateraal *c* = ventraal maximum.

Het laterale stuk van het kernveld, wegens zijn sterke wisseling in vorm moeilijker weêr te geven, kan in de gunstigste gevallen der isoleering, voorgesteld worden door een min of meer zeshoekige

figuur (zie fig. 1. 5). In zeer ongunstige gevallen is het geheel niet aan te toonen. Dan schijnt het kernveld onderbroken. Daartusschen echter komen andere gevallen voor, waarin het laterale kernveld slechts gedeeltelijk is behouden.

Een voorbeeld daarvan is de volgende waarneming.

I. Bij een stevigen reu wordt het 16de dermatoom op de gewone wijze geisoleerd Op den dag na de operatie wordt een kernveld bepaald, dat zich zooals in fig. 2 is aangegeven uitstrekt. Met breede basis aan de dorsale middellijn loopt het in een punt aan de ventrale middellijn uit (zie fig. 2).

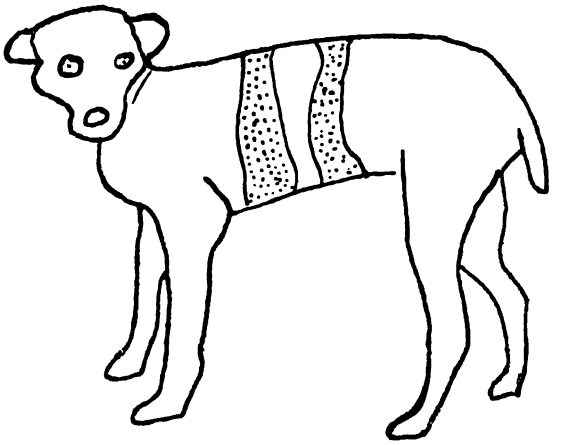


Fig. 2. Een continu kernveld dat zich van de dorsale middellijn tot aan de ventrale middellijn uitstrekt.

Twee dagen later is dit veld in drie stukken uiteengevallen nl. een driehoekig veld tegen de dorsale middellijn aan, een ruitvormig veld tegen de ventrale middellijn, (zie fig. 7) en een kringvormig veld tusschen deze beiden in (zie fig. 3).

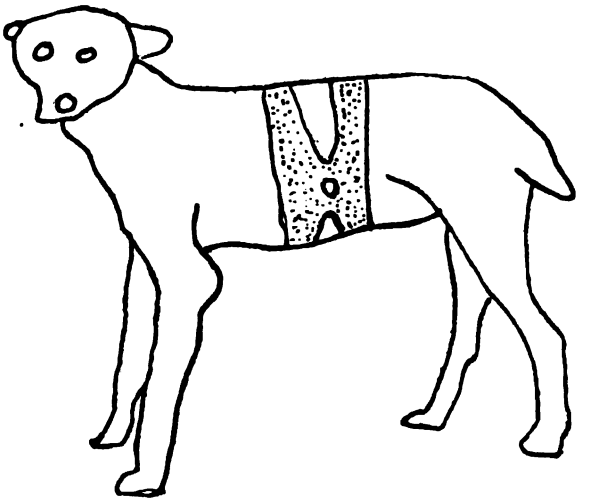


Fig. 3. Twee dagen later is het in drie stukken uiteengevallen.

Het ligt voor de hand, dat in dit geval de drie brokstukken, waarin het oorspronkelijk continue kernveld van het dermatoom onder onze oogen is uiteengevallen mogen worden beschouwd, als de sterk ingekrompen, en daardoor elk voor zich aantoonbaar geworden, *drie* eenheden, welke wij in het dermatoom meenen te moeten onderscheiden [1]).

Het kringvormig veldje tusschen de dorsale en de ventrale vlek in, is nu om dezelfde redenen een maximum (zie fig. 1*b*) in het laterale stuk van het kernveld, als er in het dorsale stuk een is aangetoond. Het wordt niet dikwijls aangetroffen, maar de bovenbeschreven waarneming is geenszins een unicum. Ook bij de waarneming aan welke de hiernevensstaande fig. 4 is ontleend werd gedurende langer dan een week het in drie stukken uiteengevallen kernveld waargenomen. (fig. 4 p. 482).

Het is begrijpelijk dat dit laterale maximum betrekkelijk zeldzaam geisoleerd wordt aangetroffen, want in de eerste plaats is het een relatief zwak maximum. Is derhalve de traumatische beleediging van het kernveld te groot, dan gaat het met het geheele laterale stuk verloren. Is zij niet groot genoeg, zoodat, hoewel onderbreking van het kernveld heeft plaats gevonden, er een grooter deel van het laterale stuk blijft bestaan, dan versmelt de voelende rest van het laterale stuk met het ventrale stuk. Voor het aantoonen van een geisoleerd lateraal maximum is dus een niet nader te preciseeren uitputting van het laterale stuk noodig, niet groot genoeg om dit stuk geheel gevoelloos te maken, en voldoende groot om zijn eventueelen samenhang met het ventrale stuk [2]) op te heffen.

Ten slotte het ventrale kernveldstuk. Dit kan men zich voorstellen, als een langgerekt ovaal, tegen de ventrale middellijn (zie fig. 1. 6).

Het gebeurt zeldzaam dat men het geisoleerd te zien krijgt, omdat het allicht met een om het maximum gelegen deel van het laterale stuk versmelt. Toch gebeurt dit af en toe, met of zonder behoud van het maximum in het laterale stuk. In fig. 5 en fig. 6 vindt men er voorbeelden van, terwijl fig. 7, dezelfde hond die in fig. 2 en fig. 3 is afgebeeld, in andere houding teekent, om het ventrale maximum te doen zien.

---

[1]) Zie de Versl. K. Ak. v. Wet. straks genoemd.

[2]) Zie Versl. Kon. Ak. 30 Nov. 1901, fig 4 en ook C. Winkler. Ueber die Rumpfdermatome. Monatschrift für Psychiatrie und Neurologie. Bd. XIII. Heft 3.

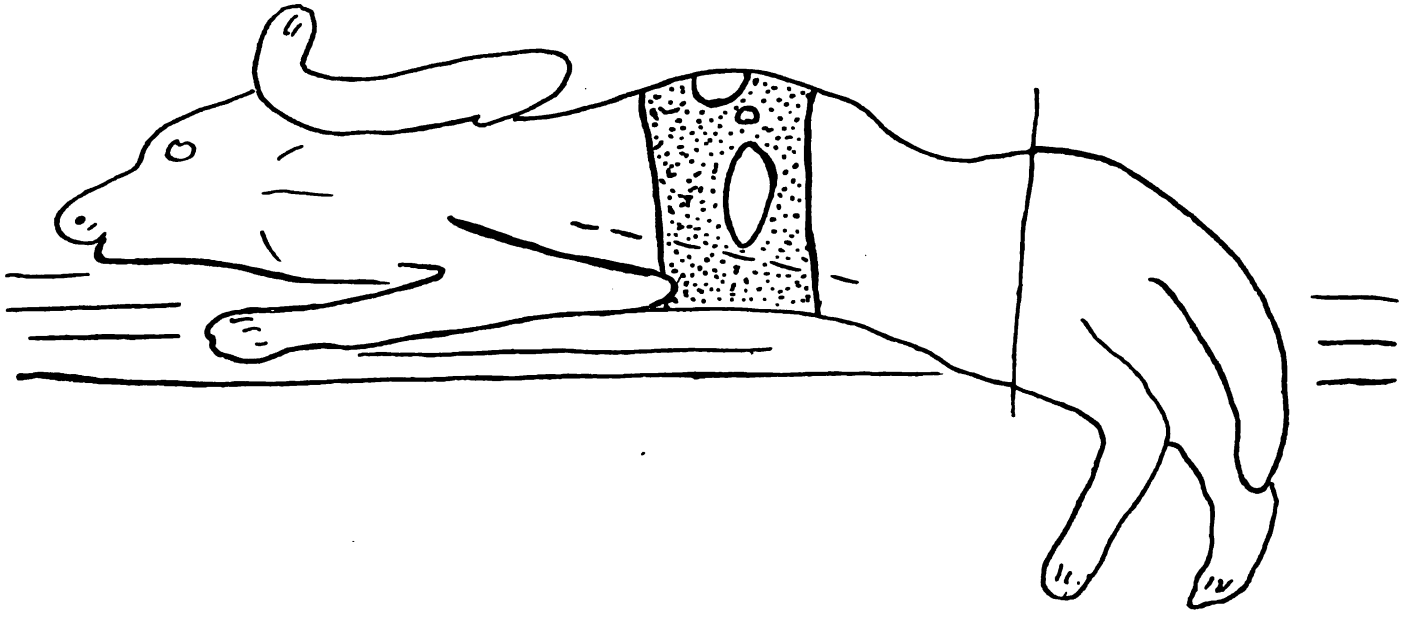


Fig. 4. Een andere hond toonend de drie kernveldstukken.

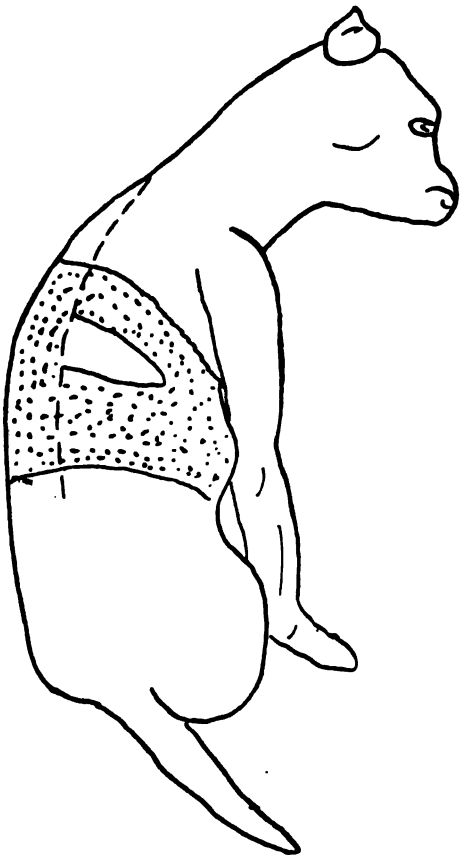


Fig. 5.

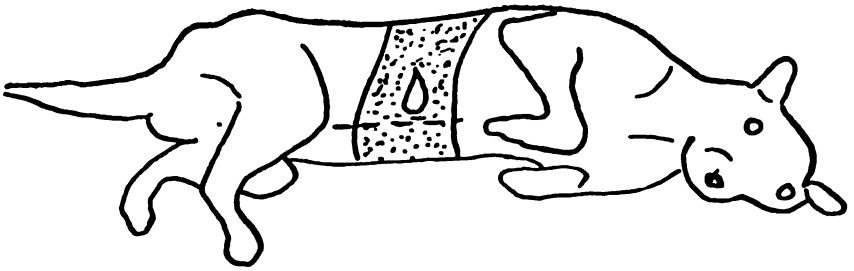


Fig. 6.

Fig. 5 en 6. Dorsaal en ventraal kernveld twee dagen na de operatie bepaald.

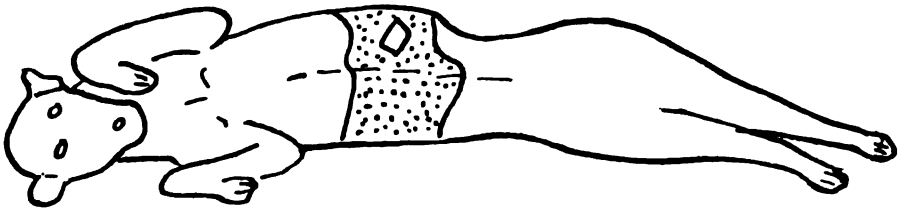


Fig. 7. Dezelfde hond van Fig. 2 en 3 in een andere houding gephotographeerd om het buikkernveldstuk in zijn geheel te toonen.

Ook het ventrale kernveld heeft zijn maximum. Het is nog aantoonbaar in gevallen, waarin het maximum van het laterale kernveld (zie fig. 6) reeds onder den gevoeligheidsdrempel is gekomen en dus ontbreekt.

Het is eenigszins ruitvormig (zie fig. 1*c*).

Vatten wij thans alles samen, dan komen wij voor de rompdermatomen tot de volgende resultaten:

1°. Het kernveld bestaat uit drie stukken van verschillende beteekenis, die reeds door de wijze, waarop zij elkander bedekken verschillen [1]).

2°. Zij kunnen onafhankelijk van elkander worden aangetoond.

3°. Zij ondergaan op verschillende wijze den verkleinenden invloed van het operatieve trauma.

4°. Zij bezitten elk afzonderlijk een maximum, een centrum of laatst stervend punt, met dien verstande dat het laatst stervend punt van het dorsale stuk, tevens dat van het geheele dermatoom is.

5°. Zij beantwoorden elk voor zich, aan de uitbreidingsgebieden van een der takken der intercostale zenuw.

Uitgaande van deze feiten kan men nu beproeven een verklaring te geven van het zonderlinge inkrimpen der voelende zone, tengevolge waarvan slechts het door ons kernveld genoemde stuk van het dermatoom aantoonbaar wordt. Ofschoon de oorzaak er van in het operatief trauma is te zoeken, is daarmede de verschillende manier, waarop zich de inkrimping voordoet in de dorsale, laterale en ventrale deelen van dit kernveld, nog niet begrepen.

Het smal toepunten van het kernveld naar de buikzijde toe, werd tot nu toe afgeleid, uit de grootere rekking van het buikgedeelte der romphuid als het vergeleken werd met haar ruggedeelte. Een oorspronkelijk gelijk aantal zenuweindigingen werd aan de rug- en aan de buikzijde ondersteld. Werd dit — aan de buikzijde — over groote oppervlakte verspreid, dan moest een hoogeren gevoeligheidsdrempel aan de buikzijde ontstaan. In onze nomenclatuur heette dit, het randveld ten koste van het kernveld vergrooten.

Ten deele mag eveneens de nog sterkere rekking, tengevolge van den uitgroei der extremiteiten te hulp worden geroepen, voor de verklaring van het feit, dat de laterale afdeeling het breedste en tegelijkertijd het zwakste deel van het dermatoma is. Maar dan moet er nog een factor meêwerken, die de tegenstrijdigheid oplost, dat er nooit een ventraal stuk kan worden geisoleerd, dat ook maar eenigszins in breedte vergelijkbaar is met het dorsale kernveldstuk, laat staan dan met het laterale stuk. Want, al is de rekking van het laterale stuk

---

[1]) Zie Versl. Kon. Ak. v. Wet. 12 Febr. 1902.

door den uitgroei van den extremiteitenkegel zeer belangrijk, ook die der buikgedeelten is groot en toch blijven de buikgedeelten der dermatomen, zelfs in de gunstigste gevallen, juist de smalste gedeelten van het kernveld.

Wij meenen, dat in de periphere verhoudingen der huidinnervatie de factor te vinden is, die teweegbrengt dat het laterale deel der dermatomen *in gunstige omstandigheden* zooveel breeder wordt gevonden dan het ventrale deel.

Onze ervaringen leeren ons dat *elk kernveldstuk van den rand naar zijn maximum of centrum toe en het geheele kernveld van buik naar rug toe afsterft*, en daar deze maxima of centra beantwoorden aan de intrede der periphere sensibele stammen, wordt het geheel begrijpelijker.

De maxima zijn dan de dichtst bij het centrum (ganglion of medulla) gelegen plaatsen. Wordt door een den achterwortel treffend trauma de geleiding voor prikkels bemoeilijkt, dan blijven de prikkels, welke uit het wortelgebied langs korten weg het centrale orgaan kunnen bereiken, het langst werkzaam. Dit geldt voor het geheele dermatoma zoo goed als voor elk der kernveldstukken. Bij den hond, wiens ruggemerg dicht tegen den rug aan is gelegen, is de afstand van de buikhuid naar het merg minstens twee maal zoo groot als die van den rug daarheen. Onafhankelijk van elke rekking moet reeds uit dien hoofde het buikdeel het eerst inkrimpen; en het ultimum moriens van het geheele dermatoom, moet zich tegenover het intreden van den dorsalen huidtak in het dorsale kernveldstuk bevinden. Het laterale kernveldstuk, door de rekking in min gunstige condities gekomen, zelfs in mindere condities dan het ventrale stuk, is evenwel door den korteren weg, dien de prikkels naar het merg behoeven te doorloopen in betere condities dan het ventrale kernveldstuk. Bij gunstige isolatie praevaleert de laatste factor in het sterk gerekte laterale stuk. Het blijft zeer breed en het ventrale stuk met veel langere zenuw, blijft smal.

Bij de ongunstige isolatie praevaleert de eerste factor, en de groote rekking maakt het eer dan het ventrale kernveldstuk gevoelloos.

Deze meening vindt steun in hetgeen geschiedt, bij compressie van een periphere zenuw — bijv. van den nervus ulnaris —. Ook dan sterft de gevoeligheid voor pijnprikkels af, van de peripherie van het innervatie-gebied in de huid naar het centrum - d. i. de intrede van die zenuw in dit gebied — toe.

Ook de jongste mededeelingen van SHERRINGTON [1]) schijnen ons toe

---

[1]) SHERRINGTON, On dissociative anaesthesia (Journal of Physiology vol. 27, 1901—02.

voor het in centripetale richting afnemen der pijngevoeligheid in de kernvelden te pleiten.

Voor ons is zijn derde conclusie belangrijk: „De pijnvelden en „de warmte-velden der achterwortels (ten minste van sommige rug-„gemergswortels) in de huid van macacus zijn minder uitgebreid „dan de tastvelden".

Daar in onze experimenten uitsluitend maximale pijnlijke prikkels zijn gebruikt, kan er een oogenblik twijfel rijzen of wellicht onze kernvelden eenvoudig als de pijnvoelende velden van het dermatoom zijn aan te zien. De eigenaardige wijze, waarop de intensiteit van het operatieve trauma invloed heeft op den vorm van het kernveld maakt dit niet waarschijnlijk. Veel waarschijnlijker is het, dat ook de bovengenoemde ervaring van SHERRINGTON een andere uitdrukkingswijze is voor het in centripetale richting afnemen der pijngevoeligheid in sensibele huidgebieden De pijngevoeligheid — daarop wijst ook het ulnarisexperiment — gaat echter veel vroeger te loor, dan de tastwaarneming. Ook later te vermelden experimenten door één onzer bij haaien verricht, kloppen hiermede.

De bizondere verhoudingen der periphere huidinnervatie (intreêpunten, uitbreidingsgebied der huidtakken in het wortelveld) en de algemeene regels der zenuwgeleiding spelen dus een groote rol bij de experimenteele bepaling van den dermatomen-vorm.

Omdat drie verschillend gerekte dermatomenstukken, door drie verschillende afferente zenuwen worden geinnerveerd, moet het (bij progressieve laesies) in centripetale richting afnemend pijngevoel, de schijnbaar grillige kernveldvormen, die wij hebben beschreven, volgens vaste regels, in het leven roepen.

Scheikunde. — De Heer PEKELHARING biedt namens Dr. R. O. HERZOG een opstel aan getiteld: „*Over de werking van Emulsine.*"

1. Brengt men een oplossing van rietsuiker met invertine samen en bepaalt men de hoeveelheid, die op bepaalde tijden bij konstante temperatuur wordt omgezet, dan blijkt, dat de inversie niet verloopt als een reaktie van de eerste orde $\left(k = \frac{1}{t} l. \frac{a}{a-x}\right)$; de „konstanten", volgens die vergelijking berekend, stijgen tijdens het verloop der omzetting voortdurend. Men zou dit kunnen verklaren door toename der aktiviteit van het enzym of door den invloed van de gevormde invertsuiker.

V. HENRI [1]) heeft in een uitvoerige verhandeling aangetoond, dat het laatste het geval is en dat het reaktieverloop geheel plaats heeft volgens de wet, die de monomolekulaire reaktie beheerscht, wanneer de ontstaande reaktieprodukten versnellend, (positief) autokatalytisch werken.

Voor een dergelijk geval heeft OSTWALD [2]) de reaktievergelijking gegeven :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2\, x)\,(a-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Integreert men deze vergelijking en neemt voor $x = 0$, $t = 0$, dan vindt men :

$$\frac{1}{k_1+k_2 a}\, l.\, \frac{a(k_2 x+k_1)}{k_1(a-x)} = t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin is a de beginkoncentratie, x de hoeveelheid omgezette suiker op 't tijdstip t, k_1 en k_2 zijn de snelheidskonstanten. Stellen wij

$$\frac{ak_2}{k_1} = \varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

dan ontstaat de uitdrukking

$$k_1 = \frac{1}{t(1+\varepsilon)}\, l.\, \frac{a+\varepsilon x}{a-x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

die voor berekeningen eenvoudiger is.

In dit speciale geval is $\varepsilon = 1$, dus voor $a = 1$ $k_1 = k_2$.

Vergelijking (4) wordt nu :

$$2k_1 = \frac{1}{t}\, l.\, \frac{a+x}{a-x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

2. Meet men de snelheid der emulsinewerking, dan blijkt, gelijk reeds door TAMMANN [3]) is gevonden, dat de „konstanten" van de logarithmische uitdrukking voortdurend kleiner worden.

Daar uit de proeven van HENRI [4]) blijkt, dat het enzym, ten minste wanneer de reaktietijd kort is, geen verandering ondergaat, lag het voor de hand de oorzaak voor het genoemde verschijnsel in een negatieve autokatalyse, *in den vertragenden invloed der omzettingsprodukten* te zoeken.

In een dergelijk geval neemt, volgens OSTWALD [5]) de reaktievergelijking dezen vorm aan :

---

[1]) Zeitschr. für physikalische Chemie **39** 194 (1901).

[2]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II, 2. 1 Teil. S. 264, 265.

[3]) Zeitschr. für physikalische Chemie **18**. p. 426 (1895).

[4]) Thèses P. 106. 107. (Paris 1903).

[5]) l.c. 271.

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2 x)(a - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Na integratie en voor $x = 0$ $t = 0$ invoerend, vindt men:

$$\frac{1}{k_1 - ak_2} l. \frac{ak_2(k_1 - k_2 x)}{k_1(ak_2 - k_2 x)} = t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Stellen wij wederom:

$$\frac{ak_2}{k_1} = \varepsilon . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

dan vindt men:

$$k_1 = \frac{1}{t(1-\varepsilon)} l. \frac{a - \varepsilon x}{a - x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

of

$$k_1 (1 - \varepsilon) = \frac{1}{t} l. \frac{1 - \varepsilon \frac{x}{a}}{1 - \frac{x}{a}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Hierin is a de aanvangskoncentratie, x de hoeveelheid omgezette suiker op het tijdstip t, k_1 de snelheidskonstante der reaktie, indien zij zonder autokatalyse verliep, k_2 de konstante der autokatalyse.

3. Deze formule werd in een aantal gevallen onderzocht en daarbij bleek, dat de reaktie inderdaad door die uitdrukking beschreven kan worden.

Evenals bij invertine is gebleken, dat de grootheid ε, die volgens de gemaakte onderstelling alleen tijdens dezelfde proevenreeks konstant behoort te blijven, in het algemeen weinig verandert (tusschen 0.6 en 0.8). Waarschijnlijk hangt de waarde van ε van de voorgeschiedenis van het enzym af; hierbij moet er echter op gelet worden, dat emulsine veel gevoeliger is dan invertine.

In de volgende tabellen beteekent:

a de aanvangskoncentratie

x de omgezette hoeveelheid, dus

$\frac{x}{a}$ de relatieve hoeveelheid, die is omgezet

t de daarbij behoorende tijd (in minuten).

De derde kolom bevat de waarde van k_1 $(1 - \varepsilon)$ volgens (10) berekend.

In de vierde kolom vindt men $\varrho = \frac{1}{t} l. \frac{a}{a - x}$.

Proeven van V. Henri [1]) van den 30sten Oktober 1902.

I.

0.14 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.6$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)k_1]10^5$	$\rho \times 10^5$ [2])
0.132	25	[61]	246
0.209	55	80	185
0.306	87	81	182
0.534	211	78	157
0.603	271	76	148
0.686	375	73	135
0.950	1325	75	100

II.

0.07 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.6$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)k_1]10^4$	$\rho \times 10^5$
0.174	24	15	345
0.351	54	16	348
0.450	86	14	302
0.691	210	13	243
0.775	270	14	240
0.847	371	14	220

Proeven van V. Henri van den 8sten Oktober 1902.

I.

0.14 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.6$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)k_1]10^5$
0.110	31	[68]
0.305	123	53
0.447	211	58
0.516	276	56
0.583	343	56

II.

0.07 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.6$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)k_1]10^4$
0.476	122	11
0.651	200	12
0.691	275	10
0.767	342	11

[1]) Thèses P. 108—109.

[2]) Door Henri berekend. l.c. p. 103.

III.

0 035 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.6$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^4$
0.182	28	13
0.564	121	15
0 685	208	13
0.818	275	16
0.879	341	17

Proeven van V. Henri van den 10den Oktober 1902.

I.

0.14 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0\ 8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0 179	60	31
0 374	177	27
0.505	294	28
0.550	355	27
0.579	415	25

II.

0.105 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0.216	60	39
0.462	176	37
0.606	293	40
0.636	357	36

III.

0.075 N. Salicineoplossing + 0 035 N. (Saligenine + glucose) $\varepsilon = 0\ 8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0.157	57	28
0.400	172	32
0.539	291	31
0.597	355	32

IV.

0.105 N. Salicineoplossing + 0 035 N. (Saligenine + glucose) $\varepsilon = 0\ 8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0.128	59	22
0.344	176	25
0.459	293	23
0.525	357	24

V.

0.07 N. Salicineoplossing + 0.07 N. (Saligenine + glucose $\varepsilon = 0.8$.)

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^6$
0.146	57	25
0.327	173	23
0.376	292	[17]
0.536	355	25

VI.

0.7 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0.221	58	41
0.524	172	50
0.688	291	55
0.712[1])	355	49

VII.

0.035 N. Salicineoplossiug + 0.035 N. (Saligenine + glucose) $\varepsilon = 0.8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0.194	57	36
0.469	170	42
0.618	289	42

VIII.

0.035 N. Salicineoplossing $\varepsilon = 0.8$.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^5$
0.394	56	95
0.695	170	92
0.880	288	[136]

Proef, meegedeeld door TAMMANN.
Zeitschr. für physikalische Chemie. 18. 436.

3.007 gram Salicine in 180 cc. water $\varepsilon = 0.6$.

$\frac{x}{a}$	t[2])	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^3$	$\rho \times 10^3$
0.13	1	24	61
0.32	3	25	57
0.58	5	[38]	[75]
0.65	8	30	58
0.76	12	29	52
0.91	26	27	40
0.98	50	28	35

Ter vergelijking haal ik nog een proef met amygdaline aan, die ik bij een ander onderzoek heb uitgevoerd.

Het blauwzuur werd volgens LIEBIG getitreerd, waarbij men in

[1]) In de origineele verhandeling staat, waarschijnlijk abusievelijk, 0.612.
[2]) In uren.

den eersten tijd der reaktie waarden vindt, die met de suikerbepaling overeenkomen [1]).

0.1 N. Amygdalineoplossing.

$\frac{x}{a}$	t	$[(1-\varepsilon)\,k_1]\,10^4$
0.507	60	25
0.619	80	26
0.732	120	27

4. Uit de tabellen blijkt, dat de onveranderlijkheid der uitdrukking in de derde kolom voldoende is. In de proeven van HENRI schommelen die waarden weinig meer dan bij de invertinewerking. Een deel der fouten der proeven komt zeker wel op rekening der gevoeligheid van het emulsine, een deel ook wel op rekening der gevolgde methode. De tabel met TAMMANN's [2]) proeven levert daarvoor het bewijs. De konstanten schommelen tusschen vrij wijde grenzen, maar toch duidelijk om een gemiddelde waarde heen.

5. Neemt men nu, hetgeen mij op grond van het bovenstaande, geoorloofd schijnt, de hypothese der negatieve [3]) autokatalyse aan bij de werking van het emulsine, [4]) dan bestaat er tusschen de werking van emulsine en invertine een duidelijk parallelisme.

De tot dusverre nauwkeurig onderzochte fermentreakties verloopen dus volgens het schema:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2\,x)\,(a-x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

waarin k_2 ook nul kan zijn [5]).

Hiermede wil ik echter alleen zeggen, dat k voor een zelfde proevenreeks, dus voor een bepaalde koncentratie aan stof [6]) en enzym konstant is.

Men kan zeggen, dat er een funktie bestaat van den vorm:

$$k_1 = F\,(a, b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

---

1) Door TAMMANN berekend.

2) Verg. TAMMANN, Zeitschr. für physikalische Chemie. **3**, 27 (1889).

3) Hierin kan een reden gelegen zijn, dat de synthetische proeven met emulsine (TAMMANN, EMMERLING) negatief zijn uitgevallen.

4) Waarschijnlijk is dit ook bij andere fermentreakties het geval.

5) Het zou ook niet ondenkbaar zijn, dat er gevallen voorkwamen, waarin zoolang t klein is, x eerst positief, later negatief ging werken.

6) Tot dusverre heeft alleen voor de haemase SENTER (Zeitschr. für physikalische Chemie **44**. p. 257, (1903)). binnen een klein koncentratiegebied andere resultaten gekregen.

waarin a de koncentratie van de stof, die omgezet kan worden, en b de fermentkoncentratie voorstelt.

In ieder geval mogen wij besluiten, dat de differentiaalvergelijking (11) onvolledig is en het beter ware haar den vorm voor een reaktie van hooger orde [1]) te geven.

Ten einde tenminste de afhankelijkheid van de fermentkoncentratie (b) tot uitdrukking te brengen, zou men den vorm kunnen kiezen:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2 x)(a - x) b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

die tusschen zekere grenzen in sommige gevallen met de ervaring overeenkomt [2]).

Gewoonlijk drukt men deze betrekking uit door de vergelijking:

$$\left(\frac{b_1}{b_2}\right)^n = \frac{k_1}{k_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Uit TAMMANN's [3]) proeven b.v. met emulsine blijkt, dat in ieder geval ook

$$n = F(a, b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

is.

Van belang is het verder op te merken, dat k_1 oogenschijnlijk slechts binnen de grenzen der fouten van de proef veranderlijk is, hetzij men uitgaat van de koncentratie a_1 der stoffen, die omgezet worden, hetzij men de koncentratie $a_2 + x$ tot uitgangspunt kiest, waarin $a_2 < a_1$ en x met zooveel omzettingsprodukt overeenkomt als met $a_1 - a_2$ korrespondeert; HENRI heeft hierop reeds bij het invertine gewezen.

Uit $\frac{ak_2}{k_1} =$ konstant volgt, hetgeen men zonder meer niet zou vermoeden:

$$\frac{a}{\alpha} = \frac{\frac{k_1}{k_2}}{\frac{\gamma_1}{\gamma_2}}$$

---

[1]) De formule $\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2 x)(a - x) = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} - x\right)(a - x)$ stelt inderdaad een uitdrukking voor een bimolekulaire reaktie voor.

[2]) Verg. Zeitschr. für physiologische Chemie. **37**, 159. (1902).

Aansluiting aan HOITSEMA's proeven (Zeitschr. für physikalische Chemie) **17**, 1. (1895) ligt voor de hand; intusschen komt het mij voor, dat men niet, gelijk HÖBER (Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe, 1902 p. 312), aan dissociatie van het ferment, maar eerder aan die der stoffen, welke in het ferment zijn opgelost, moet denken. Bijzondere waarde zou ik echter evenmin als HÖBER aan een dergelijke verklaring uit analogie willen hechten.

[3]) Zeitschr. für physikalische Chemie. **18**. 426, (1895).

waarin a en α de koncentraties voorstellen der stoffen, die omgezet worden, k_1 en k_2, γ_1 en γ_2 de daarbij behoorende snelheidskonstanten. Ik hoop hierop binnen kort terug te komen.

Hetgeen hier werd meegedeeld, staat geheel afgezonderd van de latere formuleering van HENRI [1]). Ik kan deze tot dusverre nog niet als overtuigend beschouwen.

Utrecht, Lab. voor Algemeene en Anorg. Chemie
der Rijks-Universiteit.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*Over de gedaante van het realizeerbare gedeelte der smeltlijn bij binaire mengsels van isomorphe stoffen.*" (2e mededeeling).

1. Mijne onderzoekingen aangaande de mogelijke vormen der smeltlijn bij binaire mengsels van isomorphe stoffen, medegedeeld in het Akad. Verslag van 27 Juni 1903, hebben, ontdaan van de verschillende theoretische beschouwingen, tot de volgende praktische resultaten geleid.

a. Wanneer de mengwarmte in de *vaste* phase $\alpha' = q_1 \beta'$ *groot* is, dan bevat de *vaste* phase slechts uiterst weinig van den tweeden komponent. Het realizeerbare gedeelte van de smeltlijn heeft dan een verloop als in fig. 1. (zie de plaat). De lijnen $T = f(x')$, nl. Aa en Bb vertoonen *maxima* bij m en n, welke maxima bij kleinere waarden van β' langzamerhand beneden a en b komen te liggen, het maximum bij n eerder dan dat bij m. (fig. 2). [Wat er beneden de horizontale lijn door het punt C, het *eutektische* punt, geschiedt, blijft thans geheel buiten beschouwing: men zie daarvoor mijne voorgaande mededeeling].

b. Bij kleinere waarden van β' begint zich het geval voor te doen van fig. 3, waar de tak BC een *minimum* vertoont, niet meer beneden de temperatuur van C, maar juist *in* C. Onmiddellijk daarna (d.w.z. als β' nog iets kleiner is) krijgt de smeltlijn eene gedaante als in fig. 4. C blijft het eutektische punt, waar de beide takken der smeltlijn met een *knik* aan elkaar sluiten. Men heeft nu ook, zooals uit de figuur blijkt, *beneden* het punt C *realizeerbare* gedeelten der smeltlijnen gekregen. (zie ook fig. 14 en 14*a* der geciteerde mededeeling).

Het is evenwel zeer goed mogelijk, dat intusschen het minimum

[1]) Lois générales. p. 107.

bij *D reeds verdwenen* is, en dan krijgt men een verloop als in fig. 5 is voorgesteld. (o. a. waargenomen door HISSINK bij mengsels van $AgNO_3$ en $NaNO_3$. (zie ook fig. 14*b* l.c.).

c. Bij nog kleinere waarden van β' wordt de lijn $T = f(x')$ *continu realizeerbaar.* De punten *b* en *a* vallen samen in een buigpunt *b, a* met *horizontale* raaklijn (fig. 6), welk buigpunt spoedig in een met *schuine* raaklijn *L* overgaat (fig. 7), om in de meeste gevallen later, bij nog kleinere waarden van β', geheel te verdwijnen. (fig. 8).

De knik bij *C* is in het geval van fig. 6 verdwenen, en van dat oogenblik af is er van eutektisch punt geen sprake meer, en krijgt de smeltlijn het volkomen continue aanzien van de fig. 7 en 8.

d. Zooals reeds in *b* is opgemerkt, zal ook het minimum bij *D* vroeger of later verdwijnen. Men krijgt dan ten slotte bij zeer kleine waarden van β' *altijd* een verloop als in fig. 9.

Opmerking. Zooals in de voorgaande verhandeling breedvoerig werd aangetoond, kan bij *positieve* waarden der verschillende geabsorbeerde smelt- en mengwarmten een maximum bij *A* bij *normale* komponenten *nooit* voorkomen (zie bl. 174—175 l.c.). Wanneer zulk een maximum wordt waargenomen, zooals b.v. door F. M. JAEGER [1]) bij twee isomere tribroomtoluolen werd gevonden, wijst dit altijd op ongelijke molecuulgrootte in de vloeibare en vaste phase [2]). Inderdaad vond de Heer JAEGER, dat zijne isomeren in den *vasten* toestand hoogstwaarschijnlijk *bimoleculair* zijn [3]).

2. De vraag is nu: Wanneer zal het minimum bij *D*, dat in elk geval verdwijnen zal voor waarden van β' *kleiner* dan die waarvoor fig. 3 geldt, verdwijnen *vóór* het geval van fig. 6, zoodat een verloop als in fig. 5 mogelijk wordt; en wanneer zal dit verdwijnen *na* het geval van fig. 6, zooals in onze figuren 6 tot 8 is aangenomen.

Beantwoorden wij daartoe de vraag, voor welke waarden van β' het geval van fig. 6 intreedt.

Daar het punt *b,a* alsdan op den top der kromme $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$ bij $x' = {}^1/_2$ ligt [4]), heeft men derhalve, behalve de vergelijkingen (2) (zie bl. 171 l. c.) voor $x' = {}^1/_2$, nog de betrekking $\frac{\partial^2 \zeta'}{\partial x'^2} = 0$ of

---

[1]) Akademisch Proefschrift (1903), bl. 173—174.

[2]) Zie bl. 208 en 209 van het Proefschrift, waar de Heer JAEGER het bewijs voor deze stelling, hetwelk ik hem per brief mededeelde, heeft weergegeven.

[3]) Zie bl. 208 en 194 van het Proefschrift.

[4]) Alleen als $\alpha'_1 = \alpha'_2$ wordt aangenomen (dus $b_1 = b_2$), zal deze parabolische kromme *symmetrisch* zijn en haar top juist bij $x' = {}^1/_2$ vallen.

$$\frac{RT}{x'(1-x')} - 2\,\alpha' = 0,$$ d.w.z. met $R = 2$ de betrekking $T = \alpha' x'(1-x')$.

De gezochte voorwaarde is bijgevolg

$$T = \frac{T_1\left(1 - \frac{1}{4}\beta'\right)}{1 + \frac{RT_1}{q_1} \log \frac{0{,}5}{1-x}} = \frac{T_2\left(1 - \frac{1}{4}\frac{q_1}{q_2}\beta'\right)}{1 + \frac{RT_2}{q_2} \log \frac{0{,}5}{x}} = \frac{1}{4}\, q_1\, \beta',$$

waarbij t. o. der grondvergelijkingen (2) eenige voor ons doel geoorloofde vereenvoudigende onderstellingen zijn gemaakt, welke op bl. 170—171 mijner genoemde verhandeling zijn na te lezen.

Men kan nu oplossen ($R = 2$):

$$\log \frac{0{,}5}{1-x} = \frac{2\left(1 - \frac{1}{4}\beta' - \frac{1}{4}\frac{q_1}{T_1}\beta'\right)}{\beta'}; \quad \log \frac{0{,}5}{x} = \frac{2\left(1 - \frac{1}{4}\frac{q_1}{q_2}\beta' - \frac{1}{4}\frac{q_2}{T_2}\frac{q_1}{q_2}\beta'\right)}{\frac{q_1}{q_2}\beta'},$$

derhalve, daar $(1-x) + x = 1$:

$$e^{-2\left[\frac{1}{\beta'} - \frac{1}{4}\left(1 + \frac{q_1}{T_1}\beta'\right)\right]} + e^{-2\left[\frac{1}{q_1/q_2\,\beta'} - \frac{1}{4}\left(1 + \frac{q_2}{T_2}\right)\right]} = 2, \quad (1)$$

en dit is de vergelijking, waaruit β' kan worden opgelost. Ongelukkiger wijze kan echter β' daaruit niet in *explicieten* vorm worden uitgedrukt.

Nu verdwijnt het minimum, wanneer (zie bl. 186, l. c.):

$$\beta' = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Dat dit juist plaats vindt *op hetzelfde oogenblik* als dat, waarop het geval van fig. 6 intreedt, wordt dus uitgedrukt door de betrekking

$$e^{-2\left[\frac{T_1}{T_1 - T_2} - \frac{1}{4}\left(1 + \frac{q_1}{T_1}\right)\right]} + e^{-2\left[\frac{q_2}{q_1}\frac{T_1}{T_1 - T_2} - \frac{1}{4}\left(1 + \frac{q_2}{T_2}\right)\right]} = 2. \quad (3)$$

Schrijft men ter bekorting:

$$\frac{q_1}{T_1} = \varphi_1 \quad ; \quad \frac{q_2}{T_2} = \varphi_2 \quad ; \quad \frac{T_2}{T_1} = \lambda \left(\text{dus } \frac{q_2}{q_1} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1}\lambda\right),$$

dan wordt (3):

$$e^{-2\left[\frac{1}{1-\lambda} - \frac{1}{4}(1 + \varphi_1)\right]} + e^{-2\left[\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\frac{\lambda}{1-\lambda} - \frac{1}{4}(1 + \varphi_2)\right]} = 2, \quad (3a)$$

waarin λ altijd < 1 zal zijn. (T_2 is aangenomen $< T_1$).

En nu is gemakkelijk aan te toonen, dat er altijd bij elkaar behoorende waarden van λ, φ_1 en φ_2 te vinden zijn, die aan (3)

voldoen, zoodat het minimum evengoed vóor als na het geval van fig. 6 zal kunnen verdwijnen. Om tevens de grenzen van T_1, T_2, q_1 en q_2 aan te geven, waarbij òf het een, òf het ander zal geschieden, zullen wij b. v. φ_2 in functie van φ_1 en λ uitdrukken. Wij verkrijgen dan achtereenvolgens:

$$e^{\frac{1}{2}(1+\varphi_1)-\frac{2}{1-\lambda}}+e^{\frac{1}{2}(1+\varphi_2)-2\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\frac{\lambda}{1-\lambda}}=2\,,$$

$$e^{\frac{1}{2}\varphi_1-\frac{2}{1-\lambda}}+e^{\frac{1}{2}\varphi_2-2\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\frac{\lambda}{1-\lambda}}=2\,e^{-1/2}\,,$$

$$\frac{1}{2}\varphi_2-2\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\frac{\lambda}{1-\lambda}=log\left(2\,e^{-1/2}-e^{1/2}\varphi_1-\frac{2}{1-\lambda}\right),$$

dus eindelijk:

$$\varphi_2=\frac{log\left(2\,e^{-1/2}-e^{1/2}\varphi_1-\frac{2}{1-\lambda}\right)}{\frac{1}{2}-\frac{2}{\varphi_1}\frac{\lambda}{1-\lambda}}\quad\ldots\ldots\quad(4)$$

Dit zal $=0$ zijn (eerste grenswaarde, daar $\frac{q_2}{T_2}$ niet <0 kan worden), wanneer

$$2\,e^{-1/2}-e^{1/2}\varphi_1-\frac{2}{1-\lambda}=1\,,$$

of

$$^1/_2\,\varphi_1-\frac{2}{1-\lambda}=log\,(2\,e^{-1/2}-1)=-1{,}546\,,$$

dus wanneer

$$\varphi_1=\frac{4}{1-\lambda}-3{,}092$$

of

$$\varphi_1=\frac{4\lambda}{1-\lambda}+0{,}908\quad(\varphi_2=0)\quad\ldots\ldots\quad(5)$$

De grootheid φ_2 zal ∞ zijn (tweede grenswaarde, daar $\frac{q_2}{T_2}$ alle waarden tot ∞ toe kan hebben), wanneer

$$\frac{1}{2}-\frac{2}{\varphi_1}\frac{\lambda}{1-\lambda}=0\,,$$

d. w. z. als

$$\varphi_1=\frac{4\lambda}{1-\lambda}\quad(\varphi_2=\infty)\quad\ldots\ldots\quad(5a)$$

Men ziet, dat de beide grenzen van φ_1 juist 0.91 van elkaar verwijderd liggen.

Wij hebben nu voor verschillende waarden van λ het volgende overzicht.

	$\lambda = 0$	$\lambda = {}^1/_4$	$\lambda = {}^1/_2$	$\lambda = {}^3/_4$	$\lambda = 1$
$\varphi_2 = 0$	$\varphi_1 = 0{,}91$	$\varphi_1 = 2{,}24$	$\varphi_1 = 4{,}91$	$\varphi_1 = 12{,}91$	$\varphi_1 = \infty$
$\varphi_2 = \infty$	$\varphi_1 = 0$	$\varphi_1 = 1{,}33$	$\varphi_1 = 4$	$\varphi_1 = 12$	$\varphi_1 = \infty$

Daaruit ziet men, dat $\varphi_2 = \frac{q_2}{T_2}$ alle waarden kan hebben van 0 tot ∞, maar dat de waarden van $\varphi_1 = \frac{q_1}{T_1}$ gebonden zijn aan een *interval*, dat met de waarde van $\lambda = \frac{T_2}{T_1}$ verandert. Hoe grooter λ wordt, d. w. z. hoe meer T_2 tot T_1 nadert, hoe nauwer dit interval betrekkelijk wordt; de vereischte waarde van q_1 zal dan ook hoe langer hoe grooter moeten wezen.

Dit alles heeft betrekking op het geval, dat het minimum op het zelfde oogenblik van het geval van fig. 6 verdwijnt. Het is nu gemakkelijk in te zien, dat wanneer het minimum verdwijnt *vóór* het geval van fig. 6, de waarde van φ_1 *grooter* zal moeten wezen dan die, welke door (4) is bepaald bij gegeven waarden van φ_2 en λ. Het omgekeerde geval, d. w. z. dat het minimum verdwijnt *na* het geval van fig. 6, zal plaats vinden, wanneer φ *kleiner* dan die waarde is.

Immers, wanneer het minimum *reeds verdwenen is*, dan zal de waarde van β' in fig. 6 *kleiner* zijn dan $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$. Men moet dus in (1) een kleinere waarde van β' substitueeren, of wat op hetzelfde neerkomt, aan T_2 een grootere waarde geven, d. w. z. men moet de waarde van λ vergrooten. Maar uit de bovenstaande tabel ziet men dadelijk, dat wanneer λ grooter wordt, een *hoogere* waarde van φ_1 zal overeenstemmen met *dezelfde* waarde van φ_2.

Nemen wij als eerste voorbeeld $T_1 = 1000$, $T_2 = 500$, $q_1 = 4500$ Gr. kal., $q_2 = 250$ Gr. kal. λ is dus $= {}^1/_2$, $\varphi_1 = 4{,}5$ en $\varphi_2 = 0{,}5$. De waarde van φ_1 ligt binnen het interval 4 en 4,91, dat voor $\lambda = {}^1/_2$ geldt, zoodat het *mogelijk* is, dat het minimum verdwijnt *in de nabijheid* van (of precies bij) het geval van fig. 6. Dat het juist *bij* de waarde van β', correspondeerende met dat geval, verdwijnt, daartoe zou volgens (4) bij $\varphi_1 = 4{,}5$, $\lambda = {}^1/_2$ moeten behooren:

$$\varphi_2 = \frac{\log(1{,}2131 - e^{-1{,}75}}{0{,}5 - {}^4/_9} = \frac{\log 1{,}0322}{{}^1/_{18}} = 0{,}571.$$

Bij $\varphi_2 = 0{,}50$ behoort dus een grootere waarde van φ_1 dan de gegevene 4,5. Deze is dus *te laag*, en het minimum zal verdwijnen *na* het geval van fig. 6.

Tweede voorbeeld. Zij wederom $T_1 = 1000$, $T_2 = 500$, maar nu $q_1 = 3000$, $q_2 = 1000$.

Men zal alsnu geenerlei berekening behoeven te doen, daar $\varphi_1 = 3$ zijnde bij $\lambda = {}^1/_2$, deze waarde *buiten* het interval 4 tot 4,91 valt; φ_1 is veel *te laag* om in (4) te *kunnen* korrespondeeren met eenige waarde van φ_2, welke ook, en alweer zal dus het minimum nog moeten verdwijnen als het geval van fig. 6 is ingetreden.

Ware daarentegen $T_1 = 1000$, $T_2 = 500$, $q_1 = 5000$, $q_2 = 2000$ geweest, dan zou wijl $\varphi_2 = 5$ nu *buiten* het interval aan den *hoogen* kant ligt, het zonder eenige berekening duidelijk zijn, dat thans het minimum *reeds verdwenen is*, wanneer het geval van fig. 6 intreedt. Een verloop als in fig. 5 wordt dus nu mogelijk, wanneer de waarde van β' tusschen die van fig. 3 en fig. 6 is ingelegen.

Het geval van fig. 5, waargenomen o. a. door Hissink bij mengsels van $AgNO_3$ en $NaNO_3$, behoort dus tot de *mogelijkheden*, en zal bij gegeven T_1, T_2 en q_2 kunnen optreden, zoodra q_1 een genoegzaam *hooge* waarde bezit, of wat op hetzelfde neerkomt, zoodra bij gegeven T_1, T_2 en q_1 de grootheid q_2 een genoegzaam *lage* waarde heeft. De waarde van $\frac{q_2}{T_2}$ of φ_2 zal daarbij *kleiner* moeten zijn dan die, berekend uit (4). Vindt men daaruit een negatieve waarde voor φ_2, dan is bij de gegeven waarden van T_1, T_2 en q_1 het geval van fig. 5 geheel buitengesloten. In de vergelijking (4) bezitten wij dus in elk geval een *kriterium* voor het al of niet kunnen optreden van het geval van fig. 5, wanneer de waarde van β' is ingelegen tusschen die waarvoor de figg. 3 en 6 geldig zijn.

3) Een tweede belangrijke vraag zal zijn, wanneer het buigpunt L met schuine raaklijn (fig. 7) zal verdwijnen, en of dit b.v. bij $\beta' = 0$ nog aanwezig zou kunnen zijn.

Bepalen wij daartoe de waarden van $\frac{dT}{dx'}$ en $\frac{d^2T}{dx'^2}$.

Wij vonden vroeger (l.c. bl. 173):

$$\frac{dT}{dx} = -T\,\frac{(x-x')\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}{(1-x')\,w_1 + x'w_2} \quad ; \quad \frac{dT}{dx'} = -T\,\frac{(x-x')\frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2}}{(1-x)\,w_1 + xw_2},$$

waarin

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}=\frac{RT}{x(1-x)}-2\,\alpha \quad ; \quad \frac{\partial^2\zeta'}{\partial x'^2}=\frac{RT}{x'(1-x')}-2\,\alpha',$$

$$w_1=q_1+\alpha x^2-\alpha' x'^2 \quad ; \quad w_2=q_2+\alpha(1-x)^2-\alpha'(1-x')^2.$$

Wij verkrijgen dus:

$$\frac{dT}{dx}=-T\frac{(x-x')\left[\frac{RT}{x(1-x)}-2\alpha\right]}{(1-x')\,w_1+x'w_2}\,;\ \frac{dT}{dx'}=-T\frac{(x-x')\left[\frac{RT}{x'(1-x')}-2\alpha'\right]}{(1-x)\,w_1+xw_2}, \quad (6)$$

waaruit wij o.a. zien, dat wanneer b.v. $\frac{dT}{dx}$ berekend is, $\frac{dT}{dx'}$ kan gevonden worden, door x te vervangen door x', T door $-T$, α door $-\alpha'$ en α' door $-\alpha$, en daarna het teeken van het tweede lid om te keeren. Dit zelfde geldt voor $\frac{d^2T}{dx'^2}$, wanneer $\frac{d^2T}{dx^2}$ is bepaald. Uit (6) volgt voor het punt A, waar $T=T_1$, $x=x'=0$, $w_1=q_1$:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0=-\frac{RT_1^2}{q_1}\left(1-\left(\frac{x'}{x}\right)_0\right);\quad \left(\frac{dT}{dx'}\right)_0=-\frac{RT_1^2}{q_1}\left(\left(\frac{x}{x'}\right)_0-1\right). \quad (7)$$

De aanvangsrichting hangt dus van de grenswaarde van $\frac{x'}{x}$ af. Wij vonden daarvoor (l.c. bl. 174):

$$log\left(\frac{x'}{x}\right)_0=\frac{1}{R}\left(\frac{q_2+\alpha-\alpha'}{T_1}-\frac{q_2}{T_2}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waaruit o.a. blijkt, dat bij $\alpha'=\infty$, $\frac{x'}{x}$ tot $e^{-\infty}$, dus zeer rapide tot 0 nadert.

Differentieeren wij nu de uitdrukking (6) voor $\frac{dT}{dx}$ t. o. v. x. Wij vinden dan, logarithmisch gedifferentieerd:

$$\frac{\frac{d^2T}{dx^2}}{\frac{dT}{dx}}=\frac{\frac{dT}{dx}}{T}+\frac{RT\frac{x(1-x)\left(1-\frac{dx'}{dx}\right)-(x-x')(1-2x)}{x^2(1-x)^2}+\frac{R(x-x')}{x(1-x)}\frac{dT}{dx}-2\alpha\left(1-\frac{dx'}{dx}\right)}{(x-x')\left(\frac{RT}{x(1-x)}-2\alpha\right)}-$$

$$-\frac{(w_2-w_1)\frac{dx'}{dx}+(1-x')\frac{dw_1}{dx}+x'\frac{dw_2}{dx}}{(1-x')\,w_1+x'w_2}.$$

Wij vinden dus voor $T=T_1$, $x=x'=0$, waarbij derhalve $\frac{RT}{x(1-x)}-2\alpha$ door $\frac{RT}{x(1-x)}$ is te vervangen, en $\frac{dw_1}{dx}$ blijkbaar $=0$ is:

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0=\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0+\frac{x(1-x)\left(1-\frac{dx'}{dx}\right)-(x-x')(1-2x)}{x(x-x')}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0-\frac{2ax\left(1-\frac{dx'}{dx}\right)}{(x-x')RT_1}-\frac{(w_2-w_1)\frac{dx'}{dx}}{w_1}\right].$$

Wij moeten dus nu de waarde van $\left(\frac{dx'}{dx}\right)_0$ berekenen.

Uit (6) volgt onmiddelijk:

$$\frac{dx'}{dx}=\frac{\frac{RT}{x(1-x)}-2a}{\frac{RT}{x'(1-x')}-2a'}\cdot\frac{w_1+x(w_2-w_1)}{w_1+x'(w_2-w_1)}\quad\ldots\ldots\quad(a)$$

of

$$\frac{dx'}{dx}=\frac{x'(1-x')}{x(1-x)}\,\frac{1-\frac{2ax(1-x)}{RT}}{1-\frac{2a'x'(1-x')}{RT}}\cdot\frac{1+x\frac{w_2-w_1}{w_1}}{1+x'\frac{w_2-w_1}{w_1}},$$

derhalve voor $T=T_1$:

$$\left(\frac{dx'}{dx}\right)_0=\frac{x'}{x}\left(1+(x-x')\right)\left(1+\frac{2a'x'-2ax}{RT_1}\right)\left(1+(x-x')\frac{w_2-w_1}{w_1}\right),$$

of $(R=2)$:

$$\left(\frac{dx'}{dx}\right)_0=\frac{x'}{x}\left[1+\frac{a'x'-ax}{T_1}+(x-x')\frac{w_2}{w_1}\right].$$

Dit nadert dus tot $\frac{x'}{x}$, maar ter bepaling van den term

$$x(1-x)\left(1-\frac{dx'}{dx}\right)-(x-x')(1-2x)$$

moeten wij, zooals dadelijk blijken zal, ook de termen van lager orde behouden, daar die van hoogere orde wegvallen. Wij hebben nu verder:

$$x\left(1-\frac{dx'}{dx}\right)=(x-x')-x'\left[\frac{a'x'-ax}{T_1}+(x-x')\frac{w_2}{w_1}\right]=$$

$$=(x-x')\left[1-x'\left\{\frac{a'x'-ax}{(x-x')T_1}+\frac{w_2}{w_1}\right\}\right]=(x-x')(1-\Delta).$$

De genoemde term wordt dus:

$$(x-x')\left((1-x)(1-\Delta)-(1-2x)\right)=(x-x')(x-\Delta).$$

Wij verkrijgen derhalve:

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0=\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[\frac{2}{T_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0+\frac{x-\Delta}{x}-\frac{ax\left(1-\frac{x'}{x}\right)}{(x-x')T_1}-\frac{x'}{x}\frac{w_2-w_1}{w_1}\right],$$

of, met invoering van de waarde van Δ, en van

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{2T_1^2}{q_1}\left(1-\frac{x'}{x}\right):$$

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 = \left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[-\frac{4T_1}{q_1}\left(1-\frac{x'}{x}\right)+1-\frac{x'}{x}\left[\frac{\alpha'x'-\alpha x}{(x-x')T_1}+\frac{w_2}{w_1}\right]-\frac{\alpha}{T_1}-\frac{x'}{x}\frac{w_2-w_1}{w_1}\right]=$$

$$=\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[-\frac{4T_1}{q_1}\left(1-\frac{x'}{x}\right)-2\frac{x'}{x}\frac{w_2}{w_1}+\frac{x'}{x}-\frac{x'}{x}\frac{\alpha'x'-\alpha x}{(x-x')T_1}+1-\frac{\alpha}{T_1}\right]=$$

$$=\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[\left(1-\frac{\alpha}{T_1}-\frac{4T_1}{q_1}\right)+\frac{x'}{x}\left\{1+\frac{4T_1}{q_1}-2\frac{w_2}{w_1}-\frac{\alpha'x'-\alpha x}{(x-x')T_1}\right\}\right].$$

Nu is $(w_2)_0 = q_2 + \alpha - \alpha'$, $(w_1)_0 = q_1$, zoodat we ten slotte verkrijgen:

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 = \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[q_1\left(1-\frac{\alpha}{T_1}\right)-4T_1+\left(\frac{x'}{x}\right)_0\left\{q_1+4T_1-2(q_2+\alpha-\alpha')-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{q_1}{T_1}\frac{\alpha'\left(\frac{x'}{x}\right)_0-\alpha}{1-\left(\frac{x'}{x}\right)_0}\right\}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

waarin $\left(\frac{x'}{x}\right)_0$ de door (8) gegeven waarden bezit.

De uitdrukking voor $\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0$ is derhalve — zelfs na de groote vereenvoudigingen die het invoeren van $x = x' = 0$ medebrengt — nog altijd zeer gecompliceerd.

De overeenkomstige waarde voor $\left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0$ vindt men, behalve door directe berekening, ook en gemakkelijker door de bovengenoemde letter- en teeken-verwisseling. Men zal alsdan verkrijgen:

$$\left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0 = \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0\left[q_1\left(1-\frac{\alpha'}{T_1}\right)+4T_1+\left(\frac{x}{x'}\right)_0\left\{q_1-4T_1-2(q_2+\alpha-\alpha')-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\frac{q_1}{T_1}\frac{\alpha'-\alpha\left(\frac{x}{x'}\right)_0}{\left(\frac{x}{x'}\right)_0-1}\right\}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9a)$$

Voornamelijk komen bij de discussie van de beide grootheden $\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0$ en $\left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0$ twee grensgevallen in aanmerking, nl. $\alpha' = \infty$ en $\alpha' = 0$. Stellen wij verder steeds α (mengwarmte vloeibare phase) $= 0$.

a. Voor $\underline{\alpha' = \infty}$ wordt $\frac{x'}{x}$ exponentieel $= 0$, derhalve zal

Lim. $\left(\alpha' \frac{x'}{x}\right)_0 = 0$ zijn. De beide uitdrukkingen gaan dan over in:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[q_1 - 4T_1 + \left(\frac{x'}{x}\right)_0 \alpha'\left\{2 - \frac{q_1}{T_1}\left(\frac{x'}{x}\right)_0\right\}\right] \\ \left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0\left[-\frac{q_1}{T_1}\alpha' + \left(\frac{x}{x'}\right)_0 \alpha'\left\{2 - \frac{q_1}{T_1}\left(\frac{x'}{x}\right)_0\right\}\right]\end{aligned}\right\},$$

d.w.z. in

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 (q_1 - 4T_1) \\ \left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0 \times 2\alpha'\left(\frac{x}{x'}\right)_0 = -\infty\end{aligned}\right\} (\alpha' = \infty) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Deze uitdrukkingen leeren ons, dat in geval de vaste phase slechts uiterst weinig of niets van den tweeden komponent bevat, $\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 = 0$ wordt, wanneer $q_1 = 4\,T_1$ is. Dan vertoont zich het buigpunt in de lijn $T = f(x)$ dus juist bij $x = 0$.

Is $q_1 > 4T_1$, dan zal, daar $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ negatief is, $\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0$ ook *negatief* zijn. De smeltlijn zal dan bij A de *holle* zijde naar de x-as toewenden, en er zal *geen* buigpunt optreden. Wij herinneren er aan, dat dit geheel in overeenstemming is met wat wij reeds in een vroegere mededeeling vonden [1]).

Wat $\left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0$ betreft, zoo ziet men dat deze uitdrukking evenals $\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0$ altijd *groot negatief* zal zijn. Bij groote α' is dus altijd de holle zijde bij de nagenoeg vertikaal naar beneden loopende lijn $T = f(x')$ naar de x-as gekeerd, maar aangezien de lijn $T = f(x')$ ten slotte bij $T = 0$ asymptotisch de ordinaat $x = 0$ raakt, zoo zal *voorbij* het maximum in de lijn $T = f(x')$ een buigpunt in elk geval moeten aanwezig zijn. (zie fig. 1 bij L).

Dit buigpunt L zal bij groote waarden van α' steeds vlak na het maximum bij m komen te liggen, en deze beide punten naderen dan gestadig meer tot het punt A, waar $T = T_1$, $x' = 0$.

Immers, wat het maximum m betreft, dit is gegeven door $(1 - x)\,w_1 + x w_2 = 0$ (zie (6)) of $x = \frac{w_1}{w_1 - w_2}$. Nu is $w_1 = q_1 - \alpha' x'^2 = q_1$ en $w_2 = q_2 - \alpha'(1 - x')^2 = -\alpha'$ als α' groot en x' zeer klein is, derhalve

[1]) Deze verslagen, 27 Dec. 1902, bl. 481; 30 Mei 1903, bl. 33—34.

treedt dan het maximum in bij

$$x_m = \frac{q_1}{q_1+\alpha'} = \frac{q_1}{\alpha'} = \frac{1}{\beta'}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Nadert dus β' tot ∞, dan x_m (dus ook x'_m) tot 0.

Wat het buigpunt bij L betreft, hiervoor geldt het volgende.

Uit de uitdrukking voor $\frac{dx'}{dx}$ (zie (a)) volgt, als $\alpha = 0$ en α' groot is:

$$\frac{dT}{dx'} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{x(1-x)}{x'(1-x')} \frac{w_1}{w_1 + x(w_2 - w_1)} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{x(1-x)}{x'} \frac{q_1}{q_1 - x\alpha'} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{x(1-x)}{x'} \frac{1}{1-\beta' x} \qquad b)$$

Nu is bij kleine x':

$$T = \frac{T_1}{1 - \frac{RT_1}{q_1} \log(1-x)},$$

derhalve

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_1}{N^2} \frac{RT_1}{q_1} \frac{1}{1-x} = -\frac{RT_1^2}{q_1} \frac{1}{(1-x)(1+2\theta x)},$$

daar $N^2 = (1 - \theta \log(1-x))^2 = (1 + \theta x + \ldots)^2 = (1 + 2\theta x)$ is. Wij hebben dus:

$$\frac{dT}{dx'} = -\frac{RT_1^2}{q_1} \frac{x}{x'} \frac{1}{(1+2\theta x)(1-\beta' x)} = -\frac{RT_1^2}{q_1} \frac{x}{x'} \frac{1}{1-\beta' x},$$

als β' groot t. o. v. θ is, en derhalve

$$\frac{d^2T}{dx'^2} = -\frac{RT_1^2}{q_1} \frac{x'(1-\beta' x)\frac{dx}{dx'} - x\left(1 - \beta' x - \beta' x' \frac{dx}{dx'}\right)}{x'^2(1-\beta' x)^2}.$$

Dit is bijgevolg $= 0$, wanneer

$$x'(1-\beta' x)\frac{dx}{dx'} = x\left(1 - \beta' x - \beta' x' \frac{dx}{dx'}\right).$$

Nu kan voor $\frac{dx}{dx'}$ geschreven worden (zie (b)):

$$\frac{dx}{dx'} = \frac{x(1-x)}{x'} \frac{1}{1-\beta' x},$$

zoodat $\frac{d^2T}{dx'^2} = 0$ wordt, wanneer

$$x(1-x) = x\left(1 - \beta' x - \frac{\beta' x(1-x)}{1-\beta' x}\right),$$

of

$$1 - x = 1 - \beta' x\left(1 + \frac{1-x}{1-\beta' x}\right),$$

of

$$1 = \beta'\left(1 + \frac{1-x}{1-\beta' x}\right) = \beta'\left(1 + \frac{1}{1-\beta' x}\right)$$

wordt. Wij vinden hieruit:

$$1-\beta' x = \frac{\beta'}{1-\beta'} = -1,$$

dus eindelijk

$$x_L = \frac{2}{\beta'}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

zijnde de waarde van x, waarbij bij groote waarden van β' het buigpunt na het maximum bij $x = \frac{1}{\beta'}$ (zie (11)) zal komen te liggen. Ook deze waarde van x nadert dus tot 0, wanneer β' tot ∞ nadert.

Het is nu ook duidelijk, dat bij groote β' volgens (10) de grootheid $\left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0$ tot $-\infty$ nadert. Want reeds in de *onmiddellijke* nabijheid van A gaat de aanvankelijk *bijna* loodrechte richting der lijn $T = f(x')$ in de *geheel* loodrechte richting bij het maximum over.

b) Het andere grensgeval is $\underline{\alpha' = 0}$. De uitdrukkingen (9) en (9*a*) gaan dan over in:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[q_1 - 4T_1 + \left(\frac{x'}{x}\right)_0\left\{q_1 + 4T_1 - 2q_2\right\}\right]\\ \left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0\left[q_1 + 4T_1 + \left(\frac{x}{x'}\right)_0\left\{q_1 - 4T_1 - 2q_2\right\}\right]\end{aligned}\right\},$$

of

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx}\right)_0\left[(q_1 - 4T_1) - \left(\frac{x'}{x}\right)_0\left\{(q_1 - 4T_1) - 2(q_1 - q_2)\right\}\right]\\ \left(\frac{d^2T}{dx'^2}\right)_0 &= \frac{1}{q_1}\left(\frac{dT}{dx'}\right)_0\left[(q_1 + 4T) - \left(\frac{x}{x'}\right)_0\left\{(q_1 + 4T_1) - 2(q_1 - q_2)\right\}\right]\end{aligned}\right\}(\alpha' = 0), \quad (13)$$

waarin thans de limietverhouding $\left(\frac{x'}{x}\right)_0$ volgens (8) gegeven is door:

$$\left(\frac{x'}{x}\right)_0 = e^{-\frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Uit deze uitdrukkingen ziet men, dat bij *beide* lijnen $T = f(x)$ en $T = f(x')$ *zelfs bij* $\beta' = 0$ een *buigpunt bij* $x = 0$ (en dus ook *daarvóór*) mogelijk is. Immers bij de lijn $T = f(x)$ is daartoe noodig, dat

$$\left(\frac{x'}{x}\right)_0 = \frac{q_1 - 4T_1}{(q_1 - 4T_1) - 2(q_1 - q_2)} = \frac{1}{1 - 2\frac{q_1 - q_2}{q_1 - 4T_1}}$$

of

$$\frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=log\left(1-2\frac{q_1-q_2}{q_1-4T_1}\right).$$

Is nu $2\frac{q_1-q_2}{q_1-4T_1}$ niet groot, dan kan hiervoor bij benadering worden geschreven:

$$\frac{q_2}{2T_1T_2}(T_1-T_2)=2\frac{q_1-q_2}{4T_1-q_1}.$$

Wij zien dus dat in elk geval $\frac{q_1-q_2}{4T_1-q_1}$ *positief* moet zijn.

De voorwaarde kan nu als volgt worden geschreven:

$$\frac{q_1-q_2}{q_2}=\frac{(4T_1-q_1)(T_1-T_2)}{4T_1T_2}=\left(1-\frac{q_1}{4T_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}-1\right),$$

of

$$\frac{q_1}{q_2}=\frac{T_1}{T_2}-\frac{q_1}{4T_1}\left(\frac{T_1}{T_2}-1\right),$$

derhalve

$$\frac{q_1}{4T_1}=\frac{\frac{T_1}{T_2}-\frac{q_1}{q_2}}{\frac{T_1}{T_2}-1}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Is bv. $T_1=1100$, $T_2=900$, $q_1=2200$, $q_2=1980$, dan is het eerste lid $={}^1/_2$, terwijl het tweede lid $\frac{{}^{11}/_9-{}^{10}/_9}{{}^{11}/_9-1}$, dus eveneens $={}^1/_2$ is.

$\left[\text{De term } 2\frac{q_1-q_2}{q_1-4T_1} \text{ onder het } log\text{-teeken is hier } =\frac{440}{2200}={}^1/_5\right]$.

In de kromme $T=f(x)$ kan dus zelfs bij $\beta'=0$ nog zeer goed ergens een buigpunt optreden.

De overeenkomstige voorwaarde voor het optreden van een buigpunt bij $x=0$ bij de kromme $T=f(x')$ wordt:

$$\left(\frac{x}{x'}\right)_0=\frac{q_1+4T_1}{q_1+4T_1-2(q_1-q_2)}=\frac{1}{1-2\frac{q_1-q_2}{q_1+4T_1}}$$

of

$$\frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)=-log\left(1-2\frac{q_1-q_2}{q_1+4T_1}\right),$$

waarvoor bij kleine waarden van q_1-q_2 kan geschreven worden:

$$\frac{q_2}{2T_1T_2}(T_1-T_2)=2\frac{q_1-q_2}{q_1+4T_1}.$$

Dit is alleen mogelijk, wanneer $q_1>q_2$ is. Wederom kunnen wij schrijven:

$$\frac{q_1-q_2}{q_2}=\frac{(q_1+4T_1)(T_1-T_2)}{4T_1T_2}=\left(1+\frac{q_1}{4T_1}\right)\left(\frac{T_1}{T_2}-1\right),$$

of

$$\frac{q_1}{q_2}=\frac{T_1}{T_2}+\frac{q_1}{4T_1}\left(\frac{T_1}{T_2}-1\right),$$

d. w. z.

$$\frac{q_1}{4T_1}=\frac{\frac{q_1}{q_2}-\frac{T_1}{T_2}}{\frac{T_1}{T_2}-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15a)$$

Is b.v. $T_1=1100$, $T_2=900$, $q_1=2200$, $q_2=1650$, dan is het eerste lid weer $=\frac{1}{2}$, terwijl ook het tweede lid $=\frac{\frac{4}{3}-\frac{11}{9}}{\frac{11}{9}-1}=\frac{1}{2}$ is.

$\left[\text{De term } 2\,\frac{q_1-q_2}{q_1+4T_1} \text{ is nu} = \frac{1100}{6600}=\frac{1}{6}\right]$.

Ook in de lijn $T=f(x')$ kan dus zelfs bij $\beta'=0$ een buigpunt optreden.

En hiermede is de vraag, in het begin van § 3 gesteld volledig beantwoord. Het buigpunt bij L (fig. 7) behoeft bij geen der beide smeltlijnen verdwenen te zijn, wanneer β' de uiterste waarde 0 heeft bereikt.

Wij komen in een volgende mededeeling uitvoerig op het belangrijke grensgeval $\beta'=0$ terug.

4) Ten slotte wenschen wij nog een belangrijke eigenschap van het *eutektische* punt C, welke in de voorgaande mededeeling (l. c. bl. 184) slechts kortelijk werd vermeld, iets uitvoeriger te bespreken.

Er werd daar nl. een regel gegeven van zeer algemeene strekking, nl.:

Wanneer $\alpha'_1=\alpha'_2$ (d. w. z. mengwarmte 1e komp. bij $x=1$ gelijk aan die van den 2en komp. bij $x=0$) *dan zullen de samenstellingen der beide vaste phasen complementair zijn.*

Van deze stelling zullen wij hier het bewijs geven.

Voor het eutektische punt geldt nl. blijkbaar het vergelijkingensysteem (de samenstelligen x_1' en x_2' der vaste phase zijn daar in evenwicht met die der vloeibare x):

$$T=\frac{T_1(1-\beta' x_1'^2)}{1+\frac{RT_1}{q_1}\log\frac{1-x_1'}{1-x}}=\frac{T_2\left(1-\frac{q_1}{q_2}\beta'(1-x_1')^2\right)}{1+\frac{RT_2}{q_2}\log\frac{x_1'}{x}}=\frac{T_1(1-\beta' x_2'^2)}{1+\frac{RT_1}{q_1}\log\frac{1-x_2'}{1-x}}=$$

$$=\frac{T_2\left(1-\frac{q_1}{q_2}\beta'(1-x_2')^2\right)}{1+\frac{RT_2}{q_2}\log\frac{x_2'}{x}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Lossen wij hieruit $log\,(1-x)$ en $log\,x$ op, dan komt er:

$$\left.\begin{aligned} log\,(1-x) &= log\,(1-x'_1) + \frac{q_1}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right) + \frac{q_1}{RT}\beta' x_1'^2 \\ log\,x &= log\,x'_1 + \frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T}\right) + \frac{q_1}{RT}\beta'(1-x'_1)^2 \\ log\,(1-x) &= log\,(1-x'_2) + \frac{q_1}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right) + \frac{q_1}{RT}\beta' x_2'^2 \\ log\,x &= log\,x'_2 + \frac{q_2}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T}\right) + \frac{q_1}{RT}\beta'(1-x'_2)^2 \end{aligned}\right\},$$

waaruit door gelijkstelling volgt:

$$log\,\frac{1-x_1'}{1-x_2'} = \frac{q_1}{RT}\beta'(x_2'^2-x_1'^2);\; log\,\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{q_1}{RT}\beta'[(1-x_2')^2-(1-x_1')^2],$$

waaraan blijkbaar wordt voldaan door

$$\underline{x_2' = 1-x_1'}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

en daarmede is de gestelde eigenschap bewezen.

De beide bovenstaande vergelijkingen gaan nu over in de eene:

$$log\,\frac{1-x_1'}{x_1'} = \frac{q_1}{RT_e}\beta'(1-2x_1') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Wij bezitten dus in deze complementaire samenstelling een scherp kriterium, of het al dan niet geoorloofd is $\alpha'_1 = \alpha'_2$ te stellen (d. w. z. $r = 0$). Wijders geeft de vergelijking (18) een eenvoudig middel aan de hand, wanneer r werkelijk $= 0$ mag gesteld worden, *de grootheid β' te berekenen uit de samenstelling x_1' der vaste phase bij het eutektische punt.*

Vinden wij b.v. $x'_1 = 0{,}1$, dan zou met $T_e = 500$, $q_1 = 2400$ gevonden worden:

$$log\,9 = \frac{2400}{1000}\beta' \times 0{,}8,$$

dus

$$\beta' = \frac{25}{48}\,log\,9 = 1{,}14.$$

Ware $x' = 0{,}01$ geweest, dan zou met dezelfde waarden van T_e en q_1 gevonden zijn:

$$log\,99 = \frac{12}{5}\beta' \times 0{,}98,$$

derhalve

$$\beta' = \frac{125}{294}\,log\,99 = 1{,}95.$$

Men ziet, dat een slechts geringe toename van β' instaat is, de

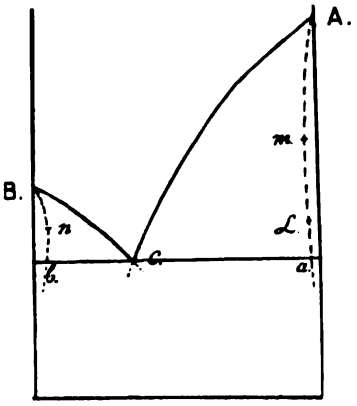


Fig. 1.

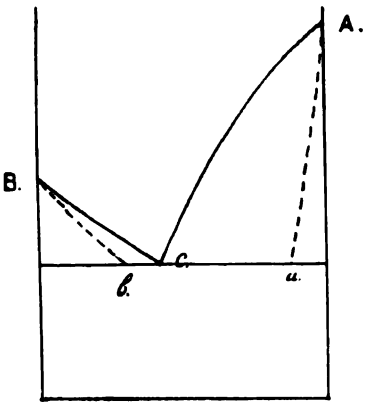


Fig. 2.

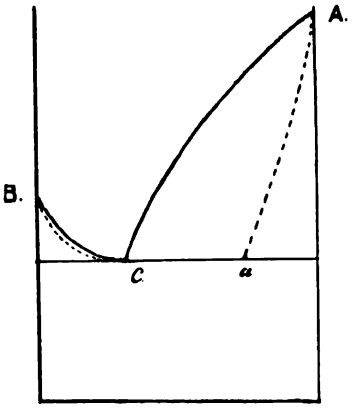


Fig 3

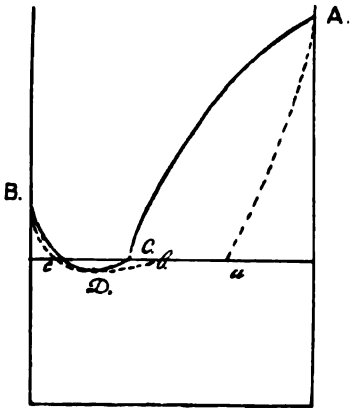


Fig. 4.

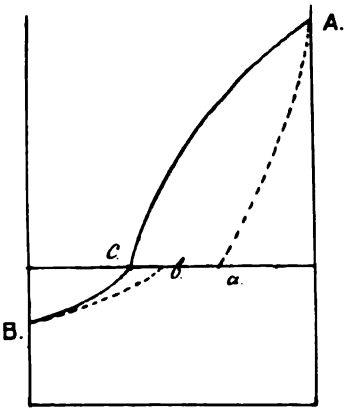


Fig. 5.

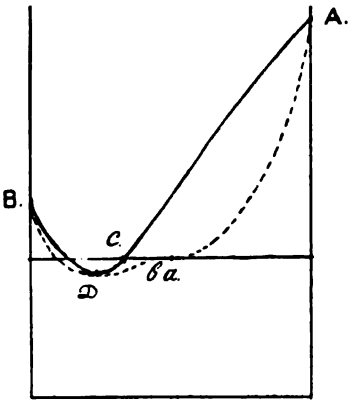


Fig. 6.

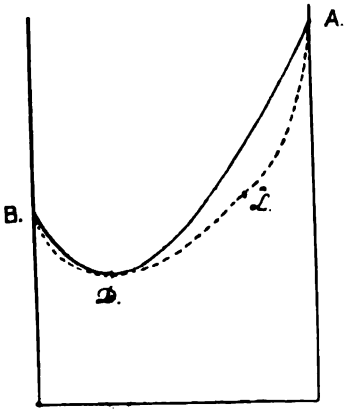


Fig. 7.

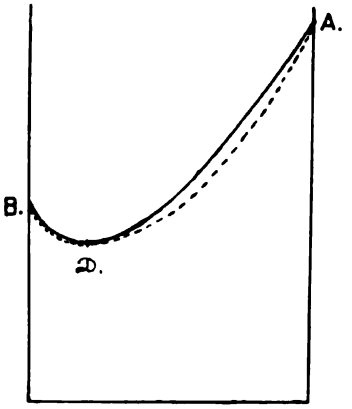


Fig 8.

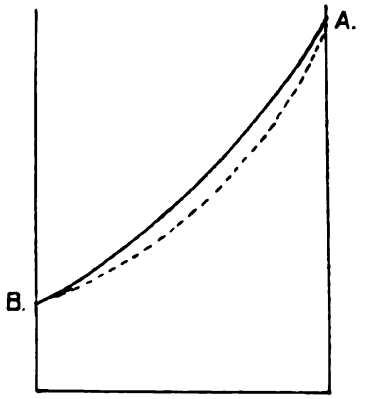


Fig 9.

samenstelling x_1' der vaste phase bij het eutektische punt zeer sterk te deprimeeren. Dit staat natuurlijk in verband met de enorm sterke afname der verhouding $\frac{x'}{x}$ bij toenemende β'. Deze verhouding was b.v. bij $T = T_1$ en groote β' gegeven door $\left(\frac{x'}{x}\right)_0 = e^{-\frac{\alpha'}{RT_1}}$ (zie § 3), hetgeen zeer snel tot 0 convergeert.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen biedt aan eene mededeeling van den Heer C. Sanders: *„Bijdragen tot de astronomische plaatsbepaling op de Westkust van Afrika. II"*.

1. *Lengtebepaling van Chiloango uitgevoerd in de jaren* 1901 *en* 1902.

1. In mijne voorgaande mededeeling „Bijdragen tot de astronomische plaatsbepaling op de Westkust van Afrika" [1]) deelde ik reeds eenige voorloopige uitkomsten mede door mij voor de lengte van Chiloango verkregen. [2]) Sedert dien tijd en tot op mijne tijdelijke overkomst naar Europa in het najaar van 1902 heb ik, zoover het mij mogelijk was, mijne waarnemingen voortgezet en tot den 2den maansrand uitgebreid en nu onlangs heb ik het geheel dier waarnemingen aan eene zoo nauwkeurig mogelijke herleiding kunnen onderwerpen.

2. *Inrichting der waarnemingen.* In de genoemde mededeeling werd reeds een enkel woord gezegd over de inrichting mijner waarnemingen Hier moeten sommige punten nog wat uitvoeriger besproken worden.

Al mijne waarnemingen geschiedden naar de methode der bepaling van gelijke hoogten van de maan en van eene ster. Bij de geringe breedte van mijne waarnemingsplaats ($\varphi = -5°12'$) kon ik de waarnemingen zoo verrichten dat daarbij de parallel slechts geringe hoeken maakte met den hoogtecirkel, of wel de parallaktische hoek weinig van 90° of 270° verschilde, zoodat ook de hoeken tusschen maansbaan en hoogtecirkel niet groot waren en de door de maanswaarnemingen te bereiken

[1]) Verslag Akad. Amst. X, 1901, 282—298.

[2]) De daar medegedeelde uitkomsten voor Maart 3 en Mei 1 waren door eene vergissing in teeken bij de berekening geheel fout.

nauwkeurigheid, voor zoover de geometrische verhoudingen aangaat, nagenoeg volledig bereikt werd.

Ik gebruikte mijn vroeger beschreven universaal-instrument en in werkelijkheid werden alleen de tijdstippen genoteerd waarop de zichtbare maansrand en de vergelijkingsster dezelfde hoogte bereikten. Eerst werden voor het eene, daarna voor het andere hemellicht de doorgangstijden door de verschillende horizontale draden bepaald, beide malen met aflezing van het alhidade-niveau. Op deze wijze heb ik voor den eersten maansrand 24 bepalingen verkregen over 10 avonden verdeeld en voor den tweeden 12 bepalingen op 3 avonden. Het is mij tot mijne spijt niet gelukt het laatste aantal nog te vermeerderen.

Het instrument werd altijd in denzelfden stand, kijker rechts, gebruikt en, om mij op de waarnemingen voor te bereiden, berekende ik te voren voor bepaalde tijdstippen azimut en zenitsafstand van maan en ster, terwijl ik mijn instrument orienteerde door middel van het havenlicht. [1]) Het niveau werd steeds afgelezen even voor het waarnemen van de doorgangen. Het dradennet is sedert 1901 Februari in denzelfden stand [2]) gebleven, zoodat steeds de doorgangen aan 7 draden konden worden waargenomen.

De onderlinge afstanden dezer draden bedroegen ongeveer 7^s, 6^s, 4^s, 4^s, 7^s, 6^s, en bij de snelle opeenvolging der doorgangen, gevoegd bij de vrij kleine vergrooting van den kijker, gelukte het mij niet verder te gaan dan het schatten der volle chronometertikken (= halve secunden). Misschien zal het bij volgende waarnemingen wenschelijker zijn eenige doorgangen op te offeren, ten einde te trachten bij de andere grooter nauwkeurigheid te bereiken.

Een ander gevolg van de snelle opeenvolging der enkele waarnemingen was dat het mij niet mogelijk was *gedurende den doorgang* door het dradennet het azimut van den kijker te veranderen. De doorgang had dus in sommige gevallen in eenigszins schuine richting plaats en, terwijl ik het steeds zoo inrichtte dat de doorgang van de ster of het maansmiddelpunt door den horizontalen middendraad zeer dicht bij het midden plaats vond, werden dus de doorgangen door de andere draden een eind links of rechts van het midden waargenomen. Het is echter gemakkelijk in te zien dat daaruit in mijn geval geene merkbare fouten kunnen voortvloeien.

Vooreerst zal reeds in de absolute zenitsafstanden door de symmetrische waarneming de invloed van eene algemeene helling van het dradennet geëlimineerd worden en tevens is ook reeds het

[1]) Zie: Bijdragen tot de astronomische plaatsbepaling enz. I pag. (283) 2.

[2]) Ibid. pag. (296) 15.

absolute bedrag van den invloed der parallel-kromming steeds zeer gering. Bij een horizontalen afstand c uit het midden is nl. de invloed der parallel-kromming op den zenitsafstand

$$\Delta Z = \frac{1}{2} c^2 \, cotg. \, Z \, sin \, 1''$$

Anderdeels bedraagt de azimut-verandering, wanneer wij den parallaktischen hoek p noemen,

$$\frac{1}{cos \, \delta} \frac{dA}{dt} = \frac{cos \, p}{sin \, Z}$$

terwijl de afstand der uiterste draden tot middendraad ongeveer 17^s of 250″ bedroeg. Nu was bij ééne waarneming, die van 1901 Febr. 25, die wegens de ongunstige standen van maan en ster misschien het best uitgesloten wordt, de waarde van $cos \, p : sin \, Z$ 0.82, terwijl overigens de grootste waarde dier breuk 0.43 bedroeg en zij meestal veel kleiner was. In het allerongunstigste geval was dus voor de uiterste draden $c = 200''$ en wordt daarvoor $\Delta Z = 0''.11$. Bij alle andere waarnemingen was steeds $\Delta Z < 0.''03$.

De invloed der parallelkromming op de einduitkomst van iedere waarneming wordt echter nog zeer veel geringer, daar maan en ster altijd weinig in declinatie en dus ook bij de waarneming weinig in parallaktischen hoek verschilden. Het verschil in p bedroeg, als men wederom de waarneming van 1901 Febr. 25, bij welke $p - p' = 7°$, buiten beschouwing laat, in maximo 3°. De reeds op zich zelf geringe invloed wordt dus nog nagenoeg geheel geëlimineerd. Hetzelfde is het geval met den invloed van onderlinge hellingen der draden.

Het niet verstellen in azimut heeft dus geen nadeelige gevolgen gehad en maakt geene correcties noodig, en aan den anderen kant is daardoor misschien de opstellingsfout van het instrument tijdens den doorgang standvastiger gebleven.

Wanneer het eerste voorwerp waargenomen was werd het instrument voorzichtig in het azimut van het tweede gebracht. Het verschil tusschen de niveauaflezingen in beide standen was steeds kleiner dan 1 deel = 5″,4 en bij 33 van de 36 waarnemingen kleiner dan $0.^d5$. De tusschentijd tusschen twee correspondeerende doorgangen van maan en ster was steeds onder 25 min. en meestal veel geringer.

Eindelijk zij nog vermeld dat, afziende van 1901 Febr. 25, de waarde van den parallaktischen hoek tijdens de waarneming steeds tusschen 80° en 110° of tusschen 250° en 280° ingesloten was.

3. *Tijdsbepalingen. Gangen van den chronometer.* De correcties van mijn chronometer tot den middelbaren tijd van Chiloango werden, behalve op 2 avonden (1901 Oct. 6 en 13) waarop ik meridiaans-

		M. T.	Stand Chron.	D. G.	Temp.	D. G. 24°
		u	m s			
1901 Jan.	9	6.6	+5533.65			
"	18	8.2	39.42	+0.64	24°8	+0.50
"	25	8.8	45.18	0.82	26.0	0.46
Febr.	6	8.7	54.98	0.81	25.8	0.49
"	12	8.4	5600.76	0.96	26.5	0.51
"	19	8.2	7.45	0.96	26 0	0 60
April	17	6.2	5700.50	0.93	26.0	0.57
"	19	7 7	2 55	0.83	25.2	0.61
"	25	9.2	7.73	0 85	26.2	0.45
"	28	8.0	10.65	0.98	26.1	0.60
Mei	9	8.1	19.91	0.84	25.7	0.54
"	12	8.4	21.38	0.49	25.1	0.29
"	21	8.2	27.67	0.70	24.7	0.58
"	22	8.6	28.70	1.03	25.6	0.74
"	30	8.3	34.74	0.76	24.7	0.64
Juni	10	7.6	41.34	0.60	24.1	0.58
"	17	7.2	45.03	0.53	23.6	0.60
Juli	5	7.7	49.90	0.27	21 8	0 66
"	16	7 8	52.16	0.20	21.0	0 73
"	25	8.3	54.64	0.28	21.0	0.81
Aug.	7	8 4	55.54	0 07	21 0	0.60
"	30	8.0	57.52	0.09	21.2	0.58
Sept.	10	7 9	5801.58	0.37	22.1	0.71
Oct.	6	8.6	9 63	0 31	23.0	0.49
"	13	8 3	14.38	0 68	23.6	0.75
"	16	8.1	16.32	0.64	23 3	0.76
"	17	8.4	17.09	0.68	23.1	0 84
"	21	8.2	18.87	0 47	23.9	0.49
Nov.	9	7 9	28 20	0.49	23.7	0.54
"	16	7.8	33.36	0.74	24 4	0.67
"	19	7.9	36 32	0.99	25.0	0.81
"	30	8.0	45 88	0.87	24.8	0.73
Dec.	5	8.2	48 91	0 61	24.7	0.49
1902 Jan.	6	7 9	5910.56	0.68	24 6	0.57
"	25	8.4	22.58	0 63	[24.9]	[0.47]
Febr.	5	8.0	30.40	0 71	[25.2]	[0.49]
Maart	11	8.5	56.74	0.77	25.5	0.50
"	22	8.5	6009.58	1.17	26.3	0.76
"	25	9 7	12 68	1.02	26 5	0.57
April	10	8 5	32 88	1.26	26.3	0. 5
"	25	8 1	52 51	1.31	26 3	0.[illegible]0
"	30	8.3	58.72	1.24	25.7	0.94
Mei	12	8.4	6112.58	1.16	25.2	[0.94]
"	17	8.8	17.92	1.07	25.6	0.78

doorgangen van sterren waarnam, steeds uit hoogtewaarnemingen afgeleid, waaromtrent ik naar mijne voorgaande mededeeling verwijs (Bijdragen I pag. (284) 3). Daar werden tevens de standen en gangen voor het tijdvak 1900 Oct.—1901 Juli medegedeeld. Intusschen heb ik sedert dien tijd aan de waargenomen standen de verbeteringen aangebracht, welke voortvloeien uit de voor mijn instrument gevonden vrij aanzienlijke correcties voor deelfout en buiging (l. c. pag. (292) 11) en ik deel daarom opnieuw in de hier voorgaande tabel de standen en gangen mede voor het geheele tijdvak 1901 Jan.—1902 Mei. De gangen gelden voor het interval tusschen den datum een regel hooger en dien op denzelfden regel. Daarnevens zijn de gemiddelde temperaturen geplaatst; die voor 1902 Jan. 6—Febr. 5 zijn, daar aflezingen ontbraken, geïnterpoleerde waarden.

Uit deze gegevens leidde ik den invloed van de temperatuur op den gang af. Bij de kleine temperatuurverschillen kon ik niet anders doen dan dien invloed lineair aannemen. Ik vond:

1901 Jan. 18—Apr. 28	$+0^s.91$	$+26^\circ.0$
1902 Febr. 5—Mei 17	$+1.07$	$+25.8$
Gemiddeld	$+0.99$	$+25.9$
1901 Juni 17—Sept. 10	$+0.19$	$+21.4$

en daaruit:

Invloed van 1° $+0^s.178$ [1])

Met dezen temperatuurscoëfficient herleidde ik alle waargenomen gangen op 24° en ik nam die herleide gangen in de laatste kolom van bovenstaande tabel op. Er schijnt eene geringe gradueele vertraging te bestaan, doch overigens zijn de herleide gangen in het algemeen in zeer bevredigende onderlinge overeenstemming, terwijl nog eenige der meest afwijkende waarden bij korte tijdsintervallen behooren. Bij het sterk uiteen loopen van de grootte dier intervallen zou eene afleiding van de middelbare waarde der afwijkingen van een middental weinig beteekenis hebben.

4. *Herleiding der lengtewaarnemingen.* De herleiding der waarnemingen geschiedde naar de door Prof. Oudemans aangegeven berekeningswijze [2]). Reeds dadelijk volgde ik zijn raad door ter bekorting van de berekeningen geene herleiding op middendraad aan te brengen,

---

[1]) Bij vergissing was bij deze berekening ook de gang in het tijdsinterval 1902 April 30—Mei 12 gebruikt, gedurende hetwelk de chronometer naar Mayili en weder terug was vervoerd. Dezen uitsluitende wordt voor den tweeden zomergang $+1^s.05$ bij $26^\circ.0$ gevonden en als temperatuurscoëfficiënt $+0^s.171$, dus eene slechts weinig verschillende waarde.

[2]) Versl. en Meded. Akad. Amsterdam 6,1857 pag. 25—40.

doch de doorgangen te herleiden op het gemiddelde van alle draden. Een zeer klein nadeel daarbij is dat, wanneer hetzij van de maan of van de ster een draad gemist is, deze ook bij de berekening van den doorgang van het andere voorwerp moet uitgesloten worden. Dit was alleen het geval bij de beide waarnemingen van 1901 Mei 21.

Voor de verdere herleiding moesten dan in de eerste plaats de verschillen ζ bepaald worden tusschen de waargenomen verschillen in zenitsafstand van maan en ster en de met aangenomen herleidingselementen, waaronder een aangenomen lengte van de plaats, daarvoor berekende waarden. In de tweede plaats werden de voorwaarde-vergelijkingen opgesteld, waardoor de waarden van ζ verbonden zijn met de variaties der aangenomen elementen. Deze oplossende naar ΔL de variatie der aangenomen lengte werd deze verkregen uitgedrukt, behalve in ζ, in de variaties van de aangenomen breedte, van den aangenomen chronometerstand, van de waargenomen doorgangstijden, van de aangenomen A. R. en declinatie van maan en ster en van de aangenomen waarden voor de parallaxe en den straal van de maan.

Zoodoende kon ik eensdeels de aanvankelijk gevonden uitkomsten verbeteren naar verbeterde waarden der herleidingselementen, anderdeels den invloed nagaan van de daarin en in de waarnemingsgrootheden mogelijk overgebleven fouten.

In de eerste plaats bespreek ik dus de ten slotte voor de herleidingselementen aangenomen waarden. Als breedte der waarnemingsplaats werd aangenomen — 5° 12′ 4″.0 (Bijdragen I pag, (291) 10). De chronometerstanden werden gevonden door directe interpolatie tusschen de waargenomen standen, zooals die in de hier boven gegeven tabel opgenomen zijn. Bij de geringe en langzame variatie der temperatuur hield ik met den invloed daarvan geen rekening. De A. R. en declinatie der vergelijkingssterren waren ontleend aan de ephemeriden van den Nautical almanac die voor deze jaren op den Fundamentaalcatalogus van Newcomb berusten en zij mochten voor mijn doel als absoluut juist beschouwd worden. Anders is het gelegen met de A. R. en declinatie der maan, daar de fouten in de naar de tafels van Hansen—Newcomb berekende waarden nog betrekkelijk aanzienlijk kunnen zijn.

Juist met het oog op mijne waarnemingen was door E. F. van de Sande Bakhuyzen een onderzoek [1]) ondernomen omtrent de fouten

[1]) E. F. van de Sande Bakhuyzen. Onderzoek omtrent de fouten der maanstafels van Hansen-Newcomb in de jaren 1895—1902. I en II. *Verslag Akad. Amsterdam* XII, 1903 pag. 131 en 381. Ik zal deze beide mededeelingen verder aanhalen als Bakh. I en Bakh. II.

dier tafels en ik kon nu van zijne uitkomsten gebruik maken. Bij het daaruit afleiden van de ephemeride-correcties ging ik op zijn raad als volgt te werk.

Vooreerst beschouw ik de *fouten in lengte*. In de eerste plaats werd eene constante correctie van $+ 2''20$ aan de middelbare lengte (BAKH. I pag. (138) 8 en (145) 15) aangenomen, en in de tweede plaats werden de verbeteringen voor parallaktische ongelijkheid enz. daaraan toegevoegd, welke berekend werden naar de formule van BAKH. I (136) 6. Nadat de sommen dezer beide correcties omgezet waren in correcties der ware lengte, werden daaraan in de derde plaats nog toegevoegd de correcties voor ongelijkheden afhankelijk van de middelbare anomalie en van langzaam veranderende argumenten, die het eerst empirisch door NEWCOMB gevonden waren. Ik gebruikte daartoe de waarden der coëfficienten h en k naar de formules gegeven in BAKH. II pag. (389) 9, intusschen voor betere aansluiting aan de waarnemingen (zie l. c. (384) 4) beide nog vermeerderd met $- 0''.30$. De herleiding dezer correcties aan de lengte in de baan tot die der eclipticaal-lengte mocht verwaarloosd worden.

Als *correctie aan de breedte* werd aangenomen (zie BAKH. II (390) 10), aannemende als correctie der knooplengte voor 1902 $+ 12''.1$,

$$\Delta \beta = - 0''.58 \sin u + 0.086 (\Delta l - 12''.1) \cos u$$

waarin u het argument der breedte en Δl de totale correctie in lengte voorstelt.

Uit de aldus gevormde correcties in lengte en breedte werden die in A. R. en declinatie gevormd, gebruik makende van de tafels in NEWCOMB's „*Investigation*". Aan de A. R. moest echter nog eene verdere correctie aangebracht worden ter herleiding van het aequinoctium van den 10 Year catalogue, ten opzichte waarvan de fouten der maan bepaald waren, tot dat van NEWCOMB's Fundamentaal-catalogus. Hiervoor werd aangenomen $+ 0^s.054$.

Hieronder zijn de aangenomen correcties saamgesteld, waarnevens ik nog vermeld de gebruikte vergelijkingssterren. (zie tabel p. 515).

Wat de parallaxe van de maan betreft, heb ik mij voorloopig aan HANSEN's waarde voor de constante gehouden, terwijl voor de berekening der parallaxe-waarden zelven BESSEL's elementen van de aardellipsoide gebruikt werden. De correctie van HANSEN's constante is nl. nog eenigszins onzeker en stellig niet groot. Het zal ook blijken dat deze voor een groot deel geëlimineerd wordt, daar zoowel waarnemingen vóór als na den meridiaan voorkomen.

Wat eindelijk de te gebruiken waarde voor den maansdiameter betreft, deze moet natuurlijk uit mijne waarnemingen zelven afgeleid

		Δl	$\Delta \beta$	$\Delta \varkappa$	$\Delta \zeta$	Ster
		"	"	s	"	
1901 Jan.	22.2	+1.27	−0.52	+0.146	−0.03	θ Aquarii
»	23.3	+1 72	−0.27	.167	+0.42	κ Aquarii
»	25 3	+2.80	+0.16	223	+1.24	δ Piscium
Febr.	25 3	+4 27	+0 72	.340	+1 56	α Tauri
Maart	3.3	+4.75	+0 65	.371	−0 90	α Leonis
Mei	1.2	+3.88	−0.22	.290	− 1.69	α Virginis
»	21.3	+4.10	+0.89	.347	+0.53	δ Geminorum
»	23 3	+4 85	+0.71	.387	−0 56	α Cancri
Juli	22.3	+4 47	−0 26	.327	−1 94	α Virginis
Nov.	17.3	+2.38	−0.57	221	+0.12	β Capricorni
1902 Jan.	24.4	+3.54	+0.57	297	−0.42	α Cancri
Maart	25.3	+3.12	−0.59	.234	−1.73	α Virginis
April	23.3	+2.84	−0.87	.221	−1.70	α Librae

worden door vergelijking der uitkomsten voor den eersten en tweeden rand.

In de hieronder volgende tabel stel ik nu de verkregen uitkomsten samen. De 2e en 3e kolom bevatten de waarden van ζ en van ΔL = correctie der aangenomen lengte — $48^{m}.32^{s}.0$, beide berekend met de maansplaatsen van den Nautical almanac, doch overigens met de definitief aangenomen reductie-elementen. De 4e en 5e kolom bevatten de verbeteringen van ΔL voor de aangenomen verbeteringen der A. R. en declinatie der maan, de 6e de verbeterde waarden van ΔL en de 7e de daaruit afgeleide dagmiddentallen.

Een laatste kolom bevat eindelijk de correctie-coëfficienten der lengte voor verbeteringen van den chronometerstand. De overige correctie-coëfficienten laat ik ter plaatsbesparing weg; alleen zal ik hierna hunne middentallen voor iederen rand mededeelen. (tabel p. 517).

Het wordt nu de vraag welke gewichten aan deze uitkomsten moeten worden toegekend en hoe zij het best zullen gecombineerd worden.

Vooreerst is er op te letten dat in 1901 Januari de doorgangen aan slechts 2 draden en bij alle volgende waarnemingen meestal aan 7 of ten minste aan 6 draden werden waargenomen. Aan eerstgenoemde waarnemingen is daarom half gewicht toegekend. Dit is wegens omstandigheden bij de waarnemingen ook geschied

UITKOMSTEN.

	ξ	Δ L	Corr v. A. R.	Corr v. Decl.	Δ L gecorr.	Dagmidd.	θ
			RAND I.				
1901	″	s	s	s	s	s	
Jan. 22	—7.18	—13 18	— 3.99	0.00	—17.17		—0.74
» »	+3.45	+ 6.35	— 3.99	0.00	+ 2.36	—7 40	—0.77
» 23	+4 55	+ 8 53	— 4.67	+0.07	+ 3.93	+3.93	—0.78
» 25	+3.82	+ 7.59	— 6.42	+0.53	+ 1.70		—1.02
» »	+3.46	+ 6.85	— 6.39	+0.50	+ 0.96		—1.02
» »	+4.02	+ 7.91	— 6.38	+0.48	+ 2.01		—1.02
» »	—3.75	— 7.35	— 6.35	+0.47	—13.23	—2.14	—1.03
Febr. 25	+2.05	+ 4.60	— 8.85	+1.99	— 2.26	—2.26	—5.49
Maart 3	—5 37	+11.94	—12.03	+0 35	+ 0 26		—0.18
» »	—5 06	+11 44	—12.19	+0.42	— 0 3[illegible]		+0.02
» »	—6.92	+16 01	—12 37	+0 50	+ 4.14	+1 36	+0.29
Mei 1	—4.58	+ 9 86	— 9.22	+0.05	+ 0.69	+0.69	—0.72
» 21	+4.69	+ 8.20	— 8.36	+0.24	+ 0.08		+0.03
» »	—1.06	— 1.86	— 8.39	+0.22	—10.03	—4.98	—0.02
» 23	+1.42	+ 2.65	—10.09	—0.32	— 7.76		—0.56
» »	+2.90	+ 5 42	—10.22	—0 29	— 5.09	—6.42	—0.59
Juli 22	+7 83	+16 99	—10.44	+0.25	+ 6.80		—0.61
» »	+8 14	+17.56	—10.40	+0.20	+ 7.36		—0.64
» »	+6.12	+13.14	—10.36	+0.15	+ 2.93	+5.70	—0.67
Nov. 17	+2.55	+ 4.94	— 6.19	—0.03	— 1 28		—0 43
» »	—3.14	— 6.09	— 6.22	—0.02	—12 33		—0.46
» »	+4.36	+ 8.48	— 6.25	—0.02	+ 2.21		—0.61
» »	+2.[illegible]8	+ 5.82	— 6.28	—0.01	— 0.47		—0.52
» »	+4.00	+ 7.84	— 6.31	—0.01	+ 1 52	—2.07	—0.55
			RAND II.				
1902	″	s	s	s	s	s	
Jan. 24	—0.0[illegible]	0 00	— 8.43	+0 20	— 8.23	—8.23	—0.67
Maart 25	+0 86	— 1.76	— 7.10	+0.11	— 8.75		—0.78
» »	—8.06	+16.51	— 7.08	+0.07	+ 9.50		—0.76
» »	—3.47	+ 7.0[illegible]	— 7.06	+0.04	+ 0.06		—0.72
» »	—2.03	+ 4.14	— 7.03	—0 01	— 2.90		—0.72
» »	—4 64	+ 9.41	— 7 01	—0 04	+ 2 36	+1.03	—0.69
Apr. 23	—5.17	+10.50	— 6 49	—0.14	+ 3.87		—0 73
» »	—1.86	+ 3.78	— 6 47	—0 19	— 2.88		—0.72
» »	—6.51	+13.17	— 6.45	—0.24	+ 6.48		—0.70
» »	—3 75	+ 7.57	— 6 43	—0.30	+ 0.84		—0.69
» »	—4 62	+ 9.32	— 6.40	—0.36	+ 2.56		—0.68
» »	—1.52	+ 3 06	— 6.38	—0.42	— 3.74	+1.19	—0.66

voor die van 1902 Jan. 24 en de eerste van Maart 25. Bij eerstgenoemde waarneming was nl. de ster door de nevelachtige lucht slechts flauw zichtbaar en bij de andere bestaat eenige onzekerheid omtrent een der niveauaflezingen [1]).

Anderdeels was te letten op ongunstige geometrische verhoudingen bij de waarnemingen, waardoor de invloed van sommige reductie-elementen bijzonder groot kon worden, en tevens op eventueele bijzondere onzekerheid in een dier elementen op bepaalde dagen. Reeds werd er op gewezen dat op 1901 Febr. 25 de waarneming verricht was bij zeer ongunstige standen van maan en ster. De waarden van den parallaktischen hoek waren voor maan en ster resp. 124° en 117°, terwijl overigens de ongunstigste waarde 108° bedroeg en het grootste verschil tusschen de waarden voor maan en ster 3°. Wij zien nu dat ten gevolge daarvan de correctiecoëfficiënt voor den chronometerstand buitengewoon aanzienlijk is, terwijl ook die voor de breedte der plaats en voor de maansdeclinatie hier hunne grootste waarde hebben.

Wat betreft bijzondere onzekerheid van sommige reductie-elementen op bepaalde dagen, zoo kan daarvan alleen sprake zijn ten opzichte van den chronometerstand. Eene maat voor die onzekerheid vinden wij in den afstand tusschen de maanswaarneming en de naaste tijdsbepaling, en wij zien dan dat die afstand voor meest alle waarnemingen tusschen 0 en 3 dagen ligt, doch voor 1901 Febr. 25 6 en voor 1901 Maart 3 12 dagen bedraagt. Wel was er nog eene tijdsbepaling genomen op Febr. 28, doch die is eenigszins onzeker.

Dit alles in aanmerking nemende, heb ik ten slotte de waarneming van Febr. 25 geheel uitgesloten, daarentegen heb ik gemeend aan de 3 waarnemingen van Maart 3 vol gewicht te mogen toekennen. De correctiecoëfficienten voor den chronometerstand voor Maart 3 zijn nl. bijzonder klein en hunne middelwaarde bedraagt slechts + 0.04, terwijl verder blijkt dat, zoo wij den op Febr. 28 bepaalden chronometerstand mede in rekening brachten [2]), zijne waarde voor Maart 3 slechts $0.^s26$ anders zou gevonden worden.

Dit vastgesteld zijnde, moest nog worden nagegaan op welke wijze wij de afzonderlijke uitkomsten moeten combineeren. Er moest onderzocht worden of er reden is voor de waarnemingen op een zelfden avond standvastige fouten te vreezen. Eensdeels vormde ik dus voor iederen maansrand gemiddelde uitkomsten, door de afzonderlijke waarnemingen met de aangenomen gewichten te com-

[1]) Bij de vorming van het dagmiddental voor Maart 25 in de tabel is dit in aanmerking genomen.

[2]) De uitkomst dezer tijdsbepaling was: Febr. 28 $8^u.4$ + 56^m $15^s.53$.

bineeren en leidde daaruit de middelbare fout eener uitkomst met het gewicht 1 af. Anderdeels bepaalde ik de middelbare fout vrij van den invloed der standvastige fouten, door voor de dagen met meer dan 3 waarnemingen de enkele uitkomsten met de dagmiddentallen te vergelijken.

Ik vond op deze wijze voor de gewichtseenheid, d. i. voor de uitkomst uit ééne waarneming zonder bijzondere onzekerheid:

Totale middelbare fout	Rand I	$\pm$ 5s.65
„ „ „	„ II	$\pm$ 4. 84
Particele „ „	. . . . .	$\pm$ 5s.23

Al is de laatste waarde vrij onzeker, zoo blijkt er toch geen reden te zijn in de zoo goed mogelijk voor de maansplaatsen verbeterde uitkomsten nog andere gedurende een zelfden avond standvastige fouten aan te nemen en bij de definitieve samenstelling der uitkomsten behoeft dus niet op den waarnemingsdag gelet te worden.

Vormen wij dus nu, nevens de middentallen uit de afzonderlijke waarnemingen voor iederen rand, ook die uit de correctiecoefficienten, evenzoo met in acht nemen der toegekende gewichten. Wij verkrijgen dan:

$$\begin{aligned} \text{I}\ \Delta L = &-1^s.08 - 0.03\,\Delta\varphi - 0.48\,\Delta C + 28.05\,\Delta t \\ &- 28.53\,\Delta t' - 29.05\,\Delta\alpha + 28.53\,\Delta\alpha' + 0.02\,\Delta\delta \\ &+ 0.00\,\Delta\delta' + 0.86\,\Delta\pi + 2.00\,\Delta R \ldots \text{Gew. } 19.5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{II}\ \Delta L = &+ 0^s.70 + 0.01\,\Delta\varphi - 0.71\,\Delta C + 28.51\,\Delta t \\ &- 29.22\,\Delta t' - 29.51\,\Delta\alpha + 29.22\,\Delta\alpha' + 0.06\,\Delta\delta \\ &- 0.06\,\Delta\delta' - 1.72\,\Delta\pi - 2.03\,\Delta R \ldots \text{Gew. } 11 \end{aligned}$$

De correctietermen zijn opgenomen in de vroeger aangegeven volgorde; de grootheden met accenten hebben betrekking op de ster. Wij kunnen zonder aanmerkelijke fout $\Delta\pi$ en ΔR beschouwen als correcties van de constante der parallaxe en van den gemiddelden straal.

Wij zien nu dat de invloed eener fout in de breedte zeer gering is en dat hetzelfde het geval is met standvastige fouten in de declinatie van maan en sterren. De eenige termen waarop wij nog verder te letten hebben zijn dus die met $\Delta\pi$ en ΔR.

Neemt men voor beide randen als middelbare fouten der gewichtseenheid resp. $\pm$ 5s.65 en $\pm$ 4s.84 aan, daar het mogelijk is dat de laatste waarnemingen werkelijk wat nauwkeuriger zijn, dan is:

$$\text{I}\ \Delta L - 0.86\,\Delta\pi - 2.00\,\Delta R = -1^s.08 \pm 1^s.28$$
$$\text{II}\ \Delta L + 1.72\,\Delta\pi + 2.03\,\Delta R = +0^s.70 \pm 1^s.46$$

Het eenvoudige middental uit beide uitkomsten is:

$$\Delta L + 0.43 \Delta \pi + 0.02 \Delta R = -0^s.19 \pm 0^s.97$$

Op deze uitkomst heeft dus alleen nog de fout in de constante der parallaxe een merkbaren invloed. Neemt men in plaats van de HANSEN'sche constante die van NEWCOMB (*Astronomical Constants* pag. 193) aan, welke 0."4 grooter is, dan wordt onze uitkomst.

$$\Delta L = -0^s.36 \pm 0^s.97$$

Dus ook de invloed van de onzekerheid in de constante der parallaxe is nog vrij klein.

Als einduitkomst neem ik aan $\Delta L = -0^s.3$, en dus

LENGTE VAN DEN WAARNEMINGSPIJLER

$$L = -48^m\ 32.^s3 \pm 1^s.0$$

Verder volgt:

$$+ 2.58 \Delta \pi + 4.03 \Delta R = + 1.''78 \pm 1''.94$$

of

$$\Delta R + 0.64 \Delta \pi = + 0''.44 \pm 0''.48$$

zoodat dus ook reeds afgescheiden van de onzekerheid in $\Delta \pi$ de waarde van ΔR beneden hare middelbare fout ligt. De waarde van den maansstraal die bij mijne waarnemingen past schijnt dus niet zeer veel van die van HANSEN af te wijken.

Wat de bij mijne waarnemingen bereikte nauwkeurigheid betreft, zoo volgt uit beide randen samen als middelbare fout eener waarneming aan 7 draden zonder bijzondere onzekerheid:

$$M.\ F. = \pm 5^s.39.$$

Daarnevens stel ik die welke Prof. OUDEMANS voor de waarnemingen van maanshoogten van S. H. en G. A. DE LANGE te Batavia vond [1]) en die welke AUWERS voor een aantal lengtebepalingen van FLEURIAIS door maansculminaties afleidde [2]).

DE LANGE	1851—54	M. F. v. 1 waarn. $\pm 5^s.25$
FLEURIAIS	1867—70	M. F. v. gem. wrn. $\pm 3^s.14$

De waarde voor FLEURIAIS is het middental der door AUWERS uit de waarnemingen van 9 stations afgeleide uitkomsten voor de middelbare fout eener waarneming van gemiddelde nauwkeurigheid.

Bij de vergelijking dezer uitkomsten is in het oog te houden dat

---

[1]) J. A. C OUDEMANS. Verslag van den geographischen dienst in Nederlandsch-Indië. 1858-1859.

[2]) Astron. Nachr. Bd. 108, p. 313.

vooral het instrument van FLEURIAIS veel grooter was dan het mijne. Aan den anderen kant was het voor de jaren 1851—54 veel moeilijker nauwkeurige maansplaatsen te berekenen.

Eindelijk wil ik mijne uitkomst nog door middel der door mij uitgevoerde triangulatie [1]) herleiden op het havenlicht en op den vlaggenmast der residentie te Landana. Ik vond als lengteverschillen:

Havenlicht — Waarn. pijler = + 0.^{s}22

Vlaggenmast — Waarn. pijler = — 1. 48

Dus worden ten slotte de absolute lengten ten opzichte van Greenwich:

LENGTE HAVENLICHT — 48^m 32.^{s}1 ± 1.^{s}0

LENGTE VLAGGENMAST — 48 33. 8 ± 1. 0

De Engelsche Admiraliteitskaart geeft voor de lengte van het havenlicht 12° 8′ Oost = — 48^m 32^s.

II. Plaatsbepaling van Mayili.

5. Mayili eene factorie van de handelsfirma HATTON en COOKSON ligt aan den linkeroever der Chiloango rivier een weinig beneden de samenvloeiing van de Luali en Loango rivieren.

In Mei 1902 was ik in de gelegenheid hier eene breedtebepaling uit te voeren en door middel van mijn chronometer de lengte van het station ten opzichte van Chiloango te bepalen.

Voor de opstelling van mijn instrument gebruikte ik hier een speciaal daarvoor vervaardigden zwaren houten drievoet, waardoor voldoende stabiliteit verkregen werd. De waarnemingen werden echter buitengewoon bemoeilijkt, doordien myriaden insecten de chronometertikken bijna onhoorbaar maakten.

Op den 3den Mei nam ik eene eerste tijdsbepaling, daarop nam ik op 4 Mei de circummeridiaanshoogten van β Ursae majoris en Centauri waar ter breedtebepaling en eindelijk verrichtte ik op 7 Mei eene nieuwe tijdsbepaling.

6. *Breedtebepaling.* De beide voor de breedtebepaling gebruikte sterren culmineerden op zenitsafstanden van 62°.0 Noord en 57°.4 Zuid. Op ieder van beide werden 8 instellingen verricht, 4 in ieder der beide standen, zoodanig dat geëindigd werd in den stand waarmede was begonnen en dat de instellingen verdeeld waren over beide zijden van den meridiaan.

Als gemiddelde gangcorrectie voor beide mikroskopen werd aan-

---

[1]) Zie: Bijdragen I pag. (294) 13.

genomen per 10′ + 2″.0. De waarde van een niveaudeel werd als steeds op 5″.4 gesteld en de refractie werd berekend naar BESSEL.

Hier volgen de verkregen resultaten. Voor iedere ster zijn 4 uitkomsten gevormd door combinatie van telkens 2 instellingen. Aan de middentallen dier 4 uitkomsten zijn dan de verbeteringen voor deelfout en buiging aangebracht naar de vroeger afgeleide formules. De cirkel stond op zenitpunt 0°.

UITKOMSTEN VOOR DE BREEDTE:

β Ursae maj.	— 5°4′ 39″46	
	48.20	
	44.23	
	46.59	
Gemiddeld	— 5°4′ 44″62	
Verbeterd		— 5° 4′ 40″.3
λ Centauri	5°4′ 36″08	
	35.50	
	33.76	
	36.92	
Gemiddeld	— 5°4′ 35″57	
Verbeterd		— 5° 4′ 40″.3

De beide verbeterde uitkomsten zijn toevalligerwijze in volkomen overeenstemming, terwijl het gemiddelde der onverbeterde uitkomsten — 5·4′ 40″.1, slechts zeer weinig daarvan verschilt.

Ik neem dus aan:

Breedte van MAYILI $\varphi = -5°\ 4'\ 40''$

7. *Lengtebepaling.* De tijdsbepaling van Mei 3 berust op de waarneming van Sirius in het westen, die van Mei 7 op de waarneming van Sirius in het westen, en van *α* Virginis in het oosten. Ongelukkigerwijze is bij de waarneming van Mei 3 een der niveauaflezingen onzeker.

De herleiding met de definitief aangenomen breedte en met correctie voor deelfout en buiging voerde tot de volgende chronometerstanden *ten opzichte van den Middelbaren tijd van Mayili:*

		Stand.	D. G.
Mei 3 8ᵘ4		+ 1ᵘ 2ᵐ 23ˢ.31	
„ 7 6.5	+ 1ᵘ2ᵐ28ˢ.22		+ 1ˢ.22
	28.00		
	Gemidd.	+ 1 2 28.11	

Als stand *ten opzichte van den Middelbaren tijd van Chiloango* werd vóór en na de reis verkregen:

		Stand	D. G.
April 30	$8^{u}3$	$+ 1^{u}0^{m}\ 58^{s}72$	
			$+ 1^{s}16$
Mei 12	8. 4	1 12.58	

Interpoleert men hieruit de standen voor de oogenblikken der tijdsbepalingen te Mayili en vergelijkt ze dan met de daar bepaalde, zoo vindt men:

Mayili Oost v. Chiloango	Mei 3	$1^{m}\ 21^{s}.13$
	„ 7	21. 39.

De tijdsbepaling van Mei 3 is, zooals gezegd werd, eenigszins onzeker, doch aan den anderen kant is het van belang ook haar resultaat te gebruiken, daar bij het dubbele vervoer en terwijl de temperatuur te Mayili 1 à 2 graden hooger was dan te Chiloango, a priori niet op de standvastigheid van den gang tusschen April 30 en Mei 12 mag gerekend worden.

Intusschen loopen beide uitkomsten weinig uiteen en ik neem aan:

MAYILI OOST VAN CHILOANGO	$1^{m}\ 21^{s}.3$
LENGTE TEN OPZICHTE VAN GREENWICH	$-\ 49^{m}\ 53^{s}.6$.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement n°. 7 van de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. J. E. VERSCHAFFELT: „*Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. VIII. *Het ψ-vlak in de nabijheid van een binair mengsel dat zich als een enkelvoudige stof gedraagt.*"

Algemeen gedeelte.

Wanneer een mengsel overdestilleert zonder van samenstelling te veranderen, en omgekeerd ook als een enkelvoudige stof, zonder drukverandering, door vermindering van volume wordt gecondenseerd, dan is zulks alleen bij één bepaalde temperatuur het geval. Proeven van KUENEN [1]) hebben voor het eerst geleerd dat deze omstandigheid zich ook kan voordoen in de nabijheid van het plooipunt van het mengsel; dit verschijnsel werd door VAN DER WAALS [2]) theoretisch onderzocht en verklaard.

Gedraagt een mengsel zich bij de plooipuntstemperatuur zelf als een zuivere stof dan valt het kritisch punt van het ongesplitste mengsel,

[1]) Phil. Mag., 40, 173—194, 1895. *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 16.
[2]) *Arch Néerl.*, 30, 266, 1896.

het kritisch raakpunt en het plooipunt samen tot één enkel punt dat we dus gevoeglijk *het kritisch punt* van het bijzondere mengsel kunnen noemen, en waarvan ik de elementen, evenals bij een enkelvoudige stof, door T_k, p_k en v_k zal voorstellen.

Volgens VAN DER WAALS [1]) is dan in het plooipunt $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v_k} = 0$. Hieruit volgt dat de isothermen van twee naburige mengsels bij dezelfde temperatuur elkander twee aan twee snijden, zoodat het isothermennet der mengsels bij de kritische temperatuur van het bijzonder mengsel moet overeenkomen met de fig. 16 van mijne mededeeling van 27 September 1902. In bijgaande figuur is een dergelijk isothermennet geteekend naar waarnemingen van QUINT [2]) omtrent mengsels van chloorwaterstof en aethaan.

Al gedraagt zich nu het bijzondere mengsel als een enkelvoudige stof bij het kritisch punt, toch volgt daar niet uit dat zijn grenslijn in het p, v, t diagram op dezelfde wijze als voor een enkelvoudige stof kan worden gevonden, d. i. door gebruik te maken van den regel van MAXWELL-CLAUSIUS. Even beneden de kritische temperatuur blijft namelijk de druk bij condensatie niet meer onveranderd en loopt de experimenteele isotherme niet meer volmaakt evenwijdig met de v-as, al is de drukverandering oneindig klein. Dit heeft tot gevolg dat wel het isothermennet, maar niet noodzakelijk de grenslijn aan de wet der overeenstemmende toestanden voldoet. We zullen dan ook zien dat dit voor de grenslijn slechts in eerste en tweede benadering het geval is.

Het $\mathfrak{p}$*-vlak.* De samenstelling van het mengsel, dat zich als enkelvoudige stof gedraagt, zal ik x_k noemen. Het isothermennet van dat mengsel kan, in de nabijheid van het kritisch punt, worden voorgesteld door de vergelijkingen (2) en (2′) van mijne mededeeling van 28 Juni 1902; overigens zijn hier alle beschouwingen in de §§ 2 en 3 van diezelfde mededeeling rechtstreeks toepasselijk, behalve dat we overal x moeten vervangen door $x-x_k$, dus ook x_{Tk} door $x_{Tk}-x_k$. Men vindt aldus, voor het isothermennet der mengsels bij een temperatuur die weinig van T_k verschilt, de vergelijkingen (18) en (18′) terug, waarin nu wel $x-x_{Tk}$ oneindig klein is, maar niet x en x_{Tk} afzonderlijk; verder volgt uit de omstandigheid dat in 't kritisch punt $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v = 0$ is, $m_{01} = 0$; en aangezien $m_{01} = p_k\beta - k_{01}\, T_k\alpha$, moet men hebben:

---

[1]) Contin. II p. 116.

[2]) Proefschrift, Amsterdam, 1900.

$$\frac{\beta}{\alpha} = k_{01}\,\frac{T_k}{p_k} = \left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \tau}\right)_k = 7{,}3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Ten slotte zij nog opgemerkt dat de gestippelde lijn in fig. 16 (27 Sept. 1902), die, overeenkomende met $x < 0$ geen physische beteekenis had, hier integendeel werkelijk bestaan kan, vermits $x < x_k$ evengoed denkbaar is als $x > x_k$.

De vergelijking van het ψ-vlak kan nu in dit geval geschreven worden:

$$\psi = -\,m_0\,(v - v_{Tk}) - \frac{1}{2}\,m_1\,(v - v_{Tk})^2 - \frac{1}{3}\,m_2\,(v - v_{Tk})^3 - \frac{1}{4}\,m^3\,(v - v_{Tk})^4 \,.\,.$$
$$+\,RT\,x_k\,(1 - x_k)\left[\frac{1}{1.2}\,\frac{(x - x_k)^2}{x_k^2(1 - x_k)^2} + \frac{2x_k - 1}{2.3}\,\frac{(x - x_k)^3}{x_k^3(1 - x_k)^3} + \right.$$
$$\left. + \frac{3x_k^2 - 3x_k + 1}{3.4}\,\frac{(x - x_k)^4}{x_k^4(1 - x_k)^4} + \,.\,.\,.\right], \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarbij nogmaals een lineaire functie van x is weggelaten, terwijl $m_{00} = p_{Tk}$, en verder m_{01}, m_{10} en m_{20} gelijk nul te stellen zijn.

De grenslijn bij een temperatuur T. Op dezelfde wijze als vroeger (18 Juni 1902, p. 263) vind ik, stellende

$$\tfrac{1}{2}\,(v_2 + v_1) - v_{Tk} = \Phi \quad , \quad \tfrac{1}{2}\,(v_2 - v_1) = \varphi$$
$$\tfrac{1}{2}\,(x_2 + x_1) - x_{Tk} = \Xi \quad , \quad \tfrac{1}{2}\,(x_2 - x_1) = \xi,$$

v_1 v_2 x_1 x_2 voorstellende de moleculairvolumina en de moleculaire verhoudingen der coexisteerende phasen, dat

$$\varphi^2 = -\,\frac{m_{11}}{m_{30}}\,\Xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\Phi = -\frac{1}{m_{30}}\,\frac{m_{11}\left(2\,m_{02}\,m_{30} - \frac{1}{3}\,m_{11}\,m_{21}\right) + \frac{2\,RT}{x_k(1 - x_k)}\left(\frac{1}{3}\,m_{21}\,m_{30} - \frac{2}{5}\,m_{11}\,m_{40}\right)}{m^2_{11} + \frac{2\,RT\,m_{30}}{x_k\,(1 - x_k)}}\,\Xi \quad (4)$$

$$\frac{\xi}{\varphi} = 4\,m^2_{30}\,\frac{m_{02} - \frac{1}{3}\,\frac{m_{11}\,m_{21}}{m_{30}} + \frac{1}{5}\,\frac{m^2_{11}\,m_{40}}{m^2_{30}}}{m^2_{11} + \frac{2\,RT\,m_{30}}{x_k\,(1 - x_k)}}\,\Xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

---

[1]) Van alle coefficiënten m die hierin voorkomen heb ik reeds vroeger de uitdrukkingen in de k's en α en β gegeven, behalve van m_{02}, waarvoor ik hier nog de uitdrukking laat volgen:

$$m_{02} = \beta'\,p_k + k_{01}\,\alpha\,(\alpha - \beta)\,T_k + k_{02}\,\alpha^2\,T_k^2 + k_{11}\,\alpha\,(\alpha - \beta)\,v_k\,T_k - k_{01}\,\alpha'\,T_k$$

of gereduceerd:

$$= p_k\,[\beta + \alpha\,(\alpha - \beta)\,\mathfrak{p}_{01} + \frac{1}{2}\,\alpha^2\,\mathfrak{p}_{02} + \alpha\,(\alpha - \beta)\,\mathfrak{p}_{11} - \alpha'\,\mathfrak{p}_{01}].$$

$$p_1 - p_{Tk} = \left(m_{02} - \frac{1}{3} \frac{m_{11} m_{21}}{m_{30}} + \frac{1}{5} m^2_{11} \frac{m_{40}}{m^2_{30}} \right) \Xi^2 \text{ [1]} \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

De betrekkingen (2) en (5) zijn dezelfde die ik vroeger (28 Juni 1902, p. 267) [1]) heb gevonden voor het bijzonder geval $m_{01} = 0$, op den rand van het ψ-vlak, terwijl de uitdrukking voor Φ dezelfde wordt wanneer we $x_k = 0$ of $x_k = 1$ stellen. Ook vind ik voor de grenslijn in het p, v diagram der mengsels bij de temperatuur T in eerste benadering dezelfde vierdegraadsparabool terug:

$$p - p_{Tk} = \frac{m^2_{30}}{m^2_{11}} \left(m_{02} - \frac{1}{3} \frac{m_{11} m_{21}}{m_{30}} + \frac{1}{5} \frac{m^2_{11} m_{40}}{m^2_{30}} \right) \left(v - v_{Tk} \right)^4 \quad . \quad . \quad (7)$$

Het plooipunt, d. i. de top van deze parabool, valt in eerste benadering samen met het punt p_{Tk}, v_{Tk}, x_{Tk}. Naarmate de factor tusschen haakjes positief of negatief is, is deze parabool naar boven of naar beneden gekromd; in het eerste geval heeft het bijzondere mengsel een minimum-dampspanning, in het tweede een maximum-dampspanning.

De isobaren. Beschouwen we, in verg. (18) van de mededeeling van 28 Juni 1902, x en v als twee van elkander afhankelijke, veranderlijke grootheden, en p als een parameter, dan stelt die vergelijking de projectie voor van het isobarennet op het x, v-vlak. Als m_{01} niet nul was zou dat net op een isothermennet gelijken met het punt x_{Tk}, v_{Tk} als kritisch punt [2]). Hier bestaat het, in de nabijheid van datzelfde punt, uit een dubbel stelsel van lijnen van hyperbolischen vorm, zooals men op bijgaande figuur zien kan, gescheiden door twee lijnen, waarvan men de vergelijking krijgt door $p = p_{Tk}$ te stellen. In eerste benadering wordt het isobarennet voorgesteld door de vergelijking:

$$m_{02} (x - x_{Tk})^2 + m_{11} (x - x_{Tk}) (v - v_{Tk}) = p - p_{Tk} \, , \quad . \quad . \quad (8)$$

welke hyperbolen voorstelt, waarvan de eene asymptoot is:

---

[1]) Zie de errata in de mededeeling van 28 Februari 1903, p. 665.

[2]) Men kan het isobarennet dan brengen in den vorm:

$$x = n_0 + n_1 (v - v_{Tk}) + n_2 (v - v_{Tk})^2 + \ldots .$$

waarin de n's nog functiën zijn van p, b.v.:

$$n = n_{00} + n_{01} (p - p_{Tk}) + n_{02} (p - p_{Tk})^2 + \ldots .$$

Drukt men de n's in de m's uit, dan vindt men:

$$n_{00} = x_{Tk} \, , \; n_{01} = \frac{1}{m_{01}} \, , \; n_{02} = - \frac{m_{02}}{m^3_{01}} \, , \ldots , \; n_{10} = 0 , \; n_{11} = - \frac{m_{11}}{m^2_{01}} ,$$

$$n_{12} = 3 \frac{m_{02} m_{11}}{m^4_{01}} - \frac{m_{12}}{m^3_{01}} \, , \ldots , \; n_{20} = 0 \, , \; n_{21} = \frac{m^2_{11}}{m^3_{01}} - \frac{m_{21}}{m^2_{01}} \, , \ldots .$$

$$n_{30} = - \frac{m_{30}}{m_{01}} \, , \ldots , \; n_{40} = \frac{m_{11} m_{30}}{m^2_{01}} - \frac{m_{40}}{m_{01}} \, , \text{ enz.}$$

$$x - x_{Tk} = -\frac{m_{11}}{m_{02}}(v - v_{Tk}) \quad . \quad . \quad .

$$p-p_{Tk}=\left(m_{02}-\frac{1}{3}\frac{m_{11}\,m_{21}}{m_{20}}+\frac{1}{5}\frac{m^2_{11}\,m_{40}}{m^2_{20}}\right)(x-x_{Tk})^2-$$

$$-8m^2_{20}\frac{\left(m_{02}-\frac{1}{3}\frac{m_{11}\,m_{21}}{m_{20}}+\frac{1}{5}\frac{m^2_{11}\,m_{40}}{m^2_{20}}\right)^2}{m^2_{11}+\frac{2\,RT\,m_{20}}{x_k(1-x_k)}}(v-v_{Tk})\,(x-x_{Tk})^2+\ldots \quad (12)$$

en hieruit volgt, voor $x=x_k$,

$$p=p_k+k_{01}(T-T_k)-8m^2_{20}\frac{\left(m_{02}-\frac{1}{3}\frac{m_{11}m_{21}}{m_{20}}+\frac{1}{5}\frac{m^2_{11}m_{40}}{m^2_{20}}\right)^2}{m^2_{11}+\frac{2\,RT\,m_{20}}{(x_k(1-x_k)}}(v-v_k)\frac{(T-T_k)^2}{\alpha^2T_k^2}+ \quad (13)$$

alleen voor $x_k=0$ of 1, d. w. z. bij de zuivere stoffen, valt de derde term weg — en zoo ook alle termen die $v-v_k$ bevatten. — Wanneer men nu, door eliminatie van $T-T_k$ tusschen de toestandsvergelijking van het mengsel x_k (verg. (2), med. 28 Juni 1902) en de experimenteele isotherme (10), de grenslijn zoekt voor dat bijzondere mengsel, dan merkt men dat het hellen der experimenteele isotherme slechts invloed heeft op den derden term — nl. met $(v-v_k)^4$ — in de ontwikkeling (11) der grenslijn, zoodat die grenslijn eerst in derde benadering een afwijking vertoont van de wet der overeenstemmende toestanden. Voor een naburig mengsel wordt die afwijking eveneens eerst bij de derde benadering merkbaar, terwijl zij voor mengsels met kleine mengverhouding, d. w. z. op de grens van het ψ-vlak, reeds in tweede benadering bestaat.

De oorzaak van deze geringere afwijking bij mengsels in de nabijheid van het bijzondere mengsel moet gezocht worden in de omstandigheid dat die mengsels in alle hunne eigenschappen eerst in tweede benadering van een enkelvoudige stof afwijken; zoo leidt men nl. uit verg. (11) af dat de kritische punten: plooipunt, kritisch raakpunt, kritisch punt van het ongesplitste mengsel en punt van maximum coexistentiedruk, slechts in tweede benadering van elkaar verschillen, zoodat de vier ruimtekrommen (met p, v en T als coordinaten), welke deze kritische punten van alle mengsels verbinden, elkander raken in 't kritisch punt van het bijzondere mengsel, wat in de twee kritische punten der zuivere componenten in 't algemeen niet het geval is.

Toepassing op mengsels van chlooruaterstof en aethaan.

De proeven van Kuenen met mengsels van aethaan en stikstofoxydule, de eerste waarbij het bestaan werd aangetoond van een mengsel dat in zijn kritische verschijnselen met een enkelvoudige

stof overeenkomt, laten niet toe ons een volledig beeld te vormen van het gedrag van naburige mengsels. Zijne onderzoekingen hadden trouwens alleen ten doel het ontdekken van de tweede soort van retrograde condensatie, en het bestaan van dát bijzondere mengsel was daarbij eene nieuwe ontdekking maar geen doel van het onderzoek. Voor ons doel geschikte gegevens leveren ons de metingen, verricht door QUINT, omtrent mengsels van chloorwaterstof en aethaan; volgens QUINT is de mengverhouding van het mengsel dat zich als een enkelvoudige stof gedraagt $x_k = 0{,}44$, d.w.z. 0,44 grammoleculen aethaan en 0,56 gram-moleculen chloorwaterstof.

Om nu deze mengsels op de door KAMERLINGH ONNES aangegeven wijze te bewerken, moeten in de eerste plaats de kritische elementen van het ongesplitste mengsel, T_{xk}, p_{xk}, v_{xk} bepaald worden. In plaats van echter de $log\, pv$, $log\, v$ of $\frac{pv}{T}$, $log\, p$ diagrammen te ontwerpen, kon ik volstaan met even als bij mijne vroegere onderzoekingen [1]) over de mengsels van koolzuur en waterstof de $log\, p$, $log\, v$ diagrammen te gebruiken, daar ik vond, dat niet alleen de logarithmische diagrammen der zuivere stoffen, maar ook die der vier onderzochte mengsels, door evenwijdige verschuiving op bevredigende wijze met het logarithmische diagram van koolzuur tot samenvallen konden worden gebracht.

Ik moet hier evenwel tot mijn spijt doen opmerken dat door QUINT weinig waarnemingen werden gedaan in de nabijheid der kritische punten, waardoor dit onderzoek eenigszins bemoeilijkt werd. Het is toch juist door die deelen der isothermen, die in de nabijheid van het buigpunt zijn gelegen, dat de bedekking der diagrammen het nauwkeurigst te verkrijgen is; terwijl in het gebied der grootere volumina een verschuiving binnen vrij wijde grenzen geen merkbare afwijking der gesuperponeerde diagrammen veroorzaakt. Vooral bij chloorwaterstof zelf is het ontbreken van waarnemingen, in de nabijheid van het kritisch punt, te betreuren, omdat de afwijking van het door QUINT opgegeven en het door verschuiving gevonden kritische punt veel grooter is dan men bij de goede bedekking der diagrammen mogelijk zou achten. Te meer omdat voor aethaan en koolzuur bij bedekking der diagrammen, in het waargenomen gebied ook de kritische punten samenvallen.

Ziehier de waarden die ik bij de verschillende mengsels heb gevonden voor de elementen van het kritische punt van het ongesplitste mengsel:

---

[1]) Arch. Néerl., (2), 5, 644, 1900.

x =	(zuiver HCl)	0 ,1318	0 ,4035	0 ,6167	0 ,7141	(1 zuiver C_2H_6)
t_{xk} =		42°,5	30°,0	26°,4	25°,8	
p_{xk} =		77 ,3 atm.	65 ,5	58 ,6	55 ,7	
v_{xk} =		0 ,00429	0 ,00490	0 ,00543	0 ,00570	
t_{xpl} =	51°,3	43°,1	30°,53	27°,25	27°,37	31°,88
p_{xpl} =	84 ,13 atm.	77 ,51	65 ,42	54 ,30	56 ,84	48 ,94
v_{xpl} =	0 ,00380	0 ,00420	0 ,00471	0 ,00540	0 ,00576	0 ,00652
C_4 =		3 ,48	3 ,46	3 ,45	3 ,45	3 ,50

In deze tabel heb ik ter vergelijking opgenomen de door QUINT waargenomen plooipuntselementen der mengsels, en in den laatsten regel de waarden neergeschreven van de uitdrukking $C_4 = \frac{RT_{xk}}{p_{xk}\, v_{xk}}$ die hier vrijwel voor alle mengsels dezelfde zijn, voornamelijk in de buurt van het bijzondere mengsel.

Zet men de t_{xk} en t_{xpl} uit als ordinatin en x als abscissen, dan krijgt men twee kromme lijnen waarvan het duidelijk is dat ze elkander in een punt raken; het is evenwel moeilijk dat raakpunt eenigszins nauwkeurig aan te geven. Doet men hetzelfde met p_{xk} en p_{xpl}, dan is het raakpunt der twee lijnen met nog minder zekerheid te bepalen, wegens de omstandigheid dat, volgens voorgaande tabel, voor $x = 0{,}4035 = p_{xk} > p_{xpl}$, wat zeker een gevolg is van de onnauwkeurigheid der methode. Dat raakpunt uit eene graphische voorstelling der v_{xk} en v_{xpl} af te leiden is geheel denkbeeldig omdat die volumina lang niet nauwkeurig genoeg bekend zijn. Het komt me dus voor dat het het beste is met QUINT de samenstelling van het bijzondere mengsel af te leiden uit het verloop der plooipuntslijn, door op deze lijn het punt te zoeken waar de grenslijn, die in dat punt eindigt, de plooipuntslijn raakt. Dat punt is vrij nauwkeurig te bepalen: men vindt voor zijn coördinaten $t_k = 29°{,}0$ en $p_k = 63{,}8$ atm., waaruit dan verder volgt $x_k = 0{,}44$ en $v_k = 0{,}00500$.

Met behulp van de graphische voorstellingen der t_{xk}, p_{xk} en v_{xk} vind ik, in de nabijheid van $x_k = 0{,}44$, $\frac{dT_{xk}}{dx} = -20$, $\frac{dp_{xk}}{dx} = -30$ en $\frac{dv_{xk}}{dx} = 0{,}0020$; daaruit volgt $\alpha = -0{,}07$ $\beta = -0{,}50$ en $\gamma = 0{,}40$, zoodat de betrekkingen $\gamma = \alpha - \beta$ in $\frac{\beta}{\alpha} = 7{,}3$ op bevredigende wijze worden bevestigd.

Met behulp van QUINT's waarnemingen, door inter- of extrapolatie

gedeeltelijk ook door gebruik te maken van de wet der overeenstemmende toestanden en van de zooeven gevonden waarden van t_{xk}, p_{xk}, v_{xk}, heb ik nu de isothermen geteekend voor de 6 beschouwde x-waarden bij de kritische temperatuur 29,°0 van het bijzondere mengsel $x = 0{,}44$. Die isothermen zijn voorgesteld in bijgaande figuur die dus het $p\,v$ diagram geeft der mengsels bij de temperatuur 29,°0. De punt-stippellijn is de kritische $x = 0{,}44$ met het kritisch punt in C'. De isotherme $x = 0{,}40$ is in het labiele gedeelte gestippeld; de experimenteele isothermen zijn, wegens hun geringe kromming, door rechte lijnen voorgesteld. De grenslijn is doorgetrokken evenals de waarneembare deelen der isothermen.

Onder het p,v diagram heb ik de projectie op het v,x vlak voorgesteld. De kritische isobare (63,8 atm.) is met punt-stippellijn geteekend; verder zijn eenige andere isobaren doorgetrokken, evenals de projectie der connodale lijn (ook projectie der bovenstaande grenslijn), terwijl de isobaren in het labiele gedeelte, d. w. z. binnen de projectie, gestippeld zijn. Aangezien de temperatuur 29° lager is dan de kritische temperatuur van zuiver aethaan (31,°88), bestaat de connodale lijn nog uit een tweede stuk, dat ik evenwel niet heb afgebeeld om de figuur niet nutteloos ingewikkeld te maken. Dit tweede stuk zou zijn top, het kritische raakpunt, moeten hebben bij $x_{Tk} = 0{,}92$, en $v_{Tk} = 0063$ ongeveer, en zou de as $x = 1$ snijden bij $v = 0{,}00472$ en $v = 0{,}01031$.

Met dit tweede stuk der connodale komt een tweede grenslijn overeen welke beginnen zou op een hoogte $p = 46{,}1$ (maximumspanning van aethaan bij 29°,0) en eindigen in het plooipunt $p_{Tpl} = 51{,}2$, $v_{Tpl} = 0{,}0063$. Maar ook deze grenslijn heb ik weggelaten evenals de isotherme van zuiver aethaan.

Aan het onderste gedeelte der figuur kan men zien, dat werkelijk de isobaren, in de nabijheid van het kritische punt C', in eerste benadering hyperbolen zijn van wier asymptoten, overeenkomende met den kritischen druk, de eene evenwijdig is met de v-as, de andere met deze as een zekeren hoek maakt. In tweede benadering is de eerste asymptoot een parabool die met de projectie der connodale lijn samenvalt.

Het ware nutteloos te gaan onderzoeken of nu werkelijk de grenslijn van den 4en en de connodale van den 2en graad is; daartoe zijn de gegevens niet talrijk en de teekening niet nauwkeurig genoeg. Maar het is duidelijk warom de grenslijn van hoogere orde moet zijn dan de connodale. Het p,v,x-vlak, waarvan de fig. de projecties geeft op de vlakken p,v en x,v is in de nabijheid van het kritisch punt, een zadelvlak, dat, in het bovenste deel van de figuur wordt bekeken evenwijdig met het raakvlak in het punt C'. De isothermen

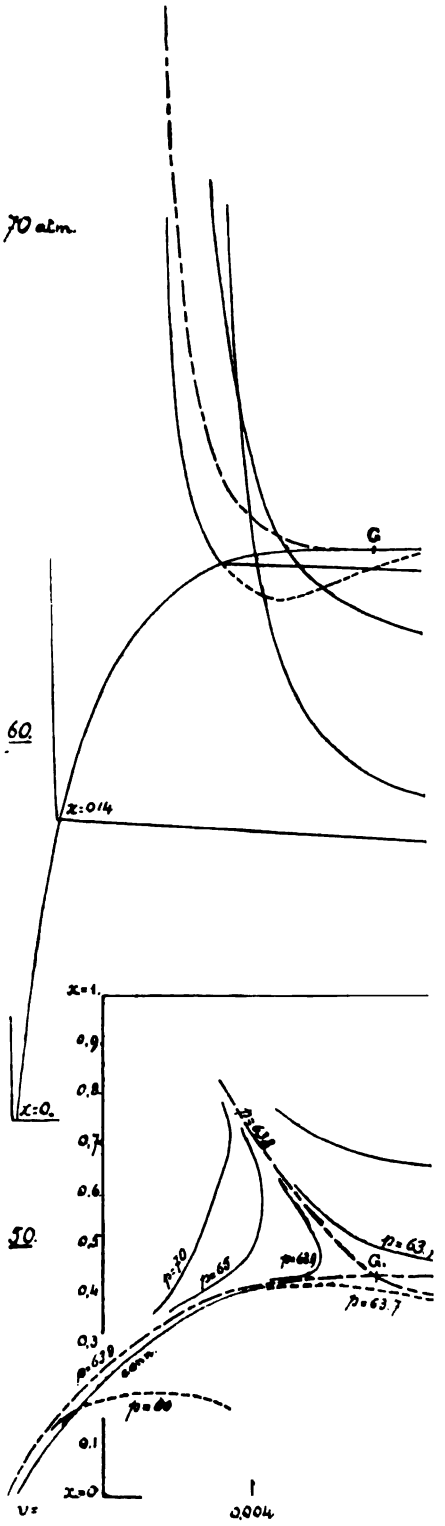
van de mengsels $x = 0$, $x = 0{,}14$ en $x = 0{,}40$ liggen op de naar ons toegekeerde helling; de laatste vormt over een vrij groote uitgestrektheid (van groote volumina tot $v = 0{,}006$ ongeveer), nagenoeg den rand van het oppervlak; de kritische isotherme ligt even over dien rand, maar wordt in C' zichtbaar en blijft verder zichtbaar voor kleinere volumina. De isothermen $x = 0{,}62$, $x = 0{,}71$ en $x = 1$ verloopen op den achterkant van het p,v,x-vlak, maar worden toch voor kleine volumina zichtbaar. De parabool:

$$p - p_{Tk} = -\frac{1}{4}\frac{m_{11}^2}{m_{02}}(v - v_{Tk})^2,$$

welke de isothermen in de nabijheid van het punt C' omhult (zie med. 27 Sept. 1902, p. 328 en fig. 16) is de schijnbare omtrek van het oppervlak in die buurt.

Het onderste deel der figuur stelt voor hoe het oppervlak er uit ziet van boven gezien; de isobaren zijn daarbij niveau-lijnen. De kritische isobare vormt een lus, wat met den beschreven vorm van het oppervlak overeenkomt. Een doorsnede door een iets hooger gelegen horizontaal vlak bestaat uit twee stukken, waarvan er een, binnen de lus gelegen, gesloten is. Binnen de lus vertoont het oppervlak dus een verhevenheid waarvan de top ongeveer overeenkomt met $x = 0{,}40$, $v = 0{,}006$, $p = 63.9$. Voor hoogere horizontale vlakken bestaat de doorsnede slechts uit één enkele tak. Voor horizontale vlakken overeenkomende met $p < 63{,}8$ atm. bestaan de doorsneden ook uit een enkele tak die de kritische lus omringt.

Van uit $x = 0$ verloopt nu de grenslijn op de voorzijde van het p, v, x vlak, maar bereikt den rand ongeveer bij het volume 0,008, komt dan op de achterzijde waar zij blijft tot in het punt C, en komt dan terug op de voorzijde. In het punt C is nu het osculatievlak aan de grenslijn, tevens raakvlak aan het oppervlak, horizontaal; in het onderste deel ziet men dus de grenslijn hoe langer hoe meer in haar waren vorm, naarmate men het punt C nadert; in het bovenste deel daarentegen wordt die grenslijn hoe langer hoe meer in schuine richting gezien en ten slotte rakelings bekeken, zoodat ze afgeplat moet schijnen, wat de hoogere orde van de grenslijn in die projectie verklaart.


70 atm.
G
60.
x:0.14
x:0.
x=1.
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,1
x=0
50.
p=70
p=65
p=63.7
G.
p=63.7
v=
0,004

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Mededeeling N°. 88 (2de vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: „*Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. III. Over het bepalen van isothermen tusschen* 60 *en* 140 *atmosferen, en tusschen* — 15° *en* +60° *C.*"

§ 1. Bij mijne metingen over de isothermen van mengsels van koolzuur en zuurstof bleek het wenschelijk verschillende voorzorgen te nemen en wijzigingen in gebruikelijke handelwijzen te brengen, welke hier in samenhang en ten behoeve van volgende mededeelingen over de verkregen uitkomsten, worden beschreven.

§ 2. *De opstelling.* De manometerbuis en proefbuis, die van te voren in eene stalen overpijp waren ingekit (zie hierover Meded. N°. 70, Zittingsversl. Juni '01, p. 119), werden geplaatst in stalen persbussen. Voor den vorm van deze zie men b.v. Meded. N°. 43, Zittingsversl. Juni 1898, figuur 2. In de opstelling zooals zij daar is geteekend is deze wijziging gebracht, dat de twee persbussen, waarin bovengenoemde buizen geplaatst werden, geheel met kwik gevuld werden. Zij communiceerden van onderen door een stalen buisje met elkander en door middel van een stalen T-stuk met eene derde persbus Deze was gedeeltelijk gevuld met kwik, gedeeltelijk met glycerine. Hierin werd voor het aanbrengen van druk glycerine gepompt met behulp van eene pomp van SCHÄFFER-BUDENBERG. Deze inrichting heeft het voordeel dat de buizen met gas gevuld niet met glycerine in aanraking komen, en ook het kwik dat in de buizen geperst wordt zeer weinig met glycerine in aanraking geweest is. Zoodoende kon dan ook zeer gemakkelijk na afloop van de metingen de proefbuis uit de persbus genomen worden ten einde het normaalvolume opnieuw te bepalen, terwijl de kwikmenisci in de buizen zeer lang goed bleven en zich geen of slechts zeer weinig aanslag op de buizen neerzette.

De persbussen en verbindingsbuizen waren van te voren goed gereinigd met benzol, die onder verwarming en doorzuigen van lucht er weer uit verwijderd werd. De koppelingen werden dicht gemaakt met behulp van pakkingringen van leder gedrenkt met paraffine. De pakking die moest voorkomen het lekken van kwik langs de kraanspil van die hoogedrukkranen, door welke kwik ging dat in de waarnemingsbuizen zou geperst worden, bestond uit ringen, gesneden uit uitgezochte Spaansche kurken. Wanneer waargenomen werd, werd de verbinding van de twee waarnemingsbussen met die waar de druk van de glycerine op het kwik overgebracht werd opgeheven, om onafhankelijk te zijn van mogelijke lekken in

de pomp of in de glycerineleiding [1]). Er werd zorg gedragen dat dit afgesloten gedeelte, ook bij de hoogste aangewende drukken volkomen sloot.

§ 3. *Het meten der volumina.*

Het bepalen van het normaalvolume geschiedde geheel op de wijze als beschreven in Meded. N°. 70 V, Zittingsversl. Juni 1901, en in Meded. N°. 78, Zittingsversl. Maart 1902, en wel in 't bijzonder met dezelfde voorzorgen betreffende constante temperatuur en druk.

Het normaalvolume werd minstens tweemaal vóór en tweemaal na de metingen bepaald. Alleen moet vermeld worden dat dit laatste niet is geschied met de eerste hoeveelheid koolzuur waarvan de isothermen van 25.55° tot 37.19° zijn onderzocht, daar de proefbuis daarna gebroken is, terwijl het bij den manometer met voordeel kan vervangen worden door eene directe vergelijking met een standaardmanometer, waarover later.

Zoo werd voor het normaalvolume van den waterstofmanometer gevonden:

22 Sept. '02:	23.217	cM.³
„	23.194	„
„	23.192	„
12 Nov. „	23.220	„

Daar de eerste 3 metingen niet zijn geschied in het bad van constante temperatuur is bij het berekenen van het gemiddelde aan de laatste bepaling het gewicht 3 toegekend en aangenomen $V_N = 23.210^5$ cM.³.

Het voordeel van een waterstofmanometer [2]) kan uit het volgende blijken. De meeste bepalingen met het eerste mengsel (0.1 O_2 in CO_2) zijn geschied met een luchtmanometer. In den loop der proeven deden zich verschijnselen voor die er op wezen dat het normaalvolume van dezen manometer veranderde. De manometer werd uit de persbus genomen en het normaalvolume bepaald, waaruit bleek dat het van 22.114 cM.³ (9 Mei 1901) was gedaald tot 22.056 cM.³ (23 Aug. '02). De manometer is daarna voor de tweede maal gecalibreerd (calibratie B [3])) en gevuld met waterstof; van elk der bepaalde isothermen zijn toen een paar punten gecontroleerd met den waterstofmanometer. In tabel XV vindt men in kolom C de gemiddelde verhouding der drukken gemeten met den waterstofmanometer

---

[1]) Kleine drukveranderingen konden dan worden aangebracht door de spil van een der fijne hoogedrukkranen in het afgesloten gedeelte iets in of uit te draaien.

[2]) Verg. Meded. N°. 50, Zittingsversl. Juni '99.

[3]) Zie deze Meded. I, Zittingsversl. Sept. p. 393.

en die gemeten met den luchtmanometer, waarbij voor het normaalvolume van dezen laatsten genomen is het gemiddelde tusschen dat vóór en na de proeven. Kolom *A* vermeldt den datum, *B* de temperatuur die betrekking heeft op den isotherm.

TABEL XV.

A.	B.	C.
20 Juni '02	17.60	1.0020
20 » »	20.29	1.0017
23 » »	21.99	1.0016[5]
24 » »	22.68	1.0023
25 » »	23.29	1.0013
26 » »	25.20	1.0019
	gemiddelde:	1.0018

Uit de kolom C is geen regelmatig verloop in dit korte tijdsbestek op te maken, zoodat ik voor deze isothermen de met den luchtmanometer waargenomen drukken alle met den coëfficient 1.0018 heb vermenigvuldigd. Op 5 en 6 Juni en 21 Aug. zijn punten van de verzadigingslijn bepaald. Deze konden slechts in overeenstemming gebracht worden met de later met den waterstofmanometer bepaalde, door de drukken te vermenigvuldigen met coëfficienten, die met den boven vermelden zijn vereenigd in de volgende tabel. Deze geeft derhalve het beloop van de verandering over dat tijdsbestek aan.

TABEL XVI.

5/6 Juni '02	1.0021[5]
20/26 »	1.0018
21 Aug. »	0.9997

Vergelijkt men deze getallen met de waarden voor het normaalvolume vóór en na de metingen, dan ziet men dat bijna de geheele verandering is geschied in dit laatste tijdsverloop. De manometer was van Mei 1901 tot Juni 1902 slechts zeer weinig gebruikt, en de druk gedurende dien tijd laag, terwijl de druk in de maanden Juni—Augustus 1902 herhaaldelijk en gedurende geruimen tijd 60 tot 125

atmosferen bedroeg. Het schijnt derhalve dat die verandering bij hoogeren druk veel sterker is dan bij lageren.

Een dergelijke verandering van een luchtmanometer met den tijd, waarschijnlijk tengevolge van absorptie van zuurstof in het kwik, is ook reeds waargenomen door KUENEN en ROBSON (Phil. Mag. Jan. 1902, p. 150).

Bij de mengsels met de moleculairgehalten 0.1 en 0.2 aan zuurstof bedroegen de veranderingen van het normaalvolume minder dan $\frac{1}{1000}$. Dan is als normaalvolume aangenomen het gemiddelde van de waarden vóór en na de metingen.

Bij een mengsel met het moleculairgehalte 0.3072, dat gedurende eenige weken voortdurend aan hoogen druk was blootgesteld geweest, was daarentegen het normaalvolume van 72.878[5] cm³ vóór de proeven (15 Juni '03) gedaald tot 70.980 cm³ na de proeven (13 Aug.). Daar met de verandering van het normaalvolume zeer waarschijnlijk eene belangrijke verandering van de samenstelling gepaard gaat, zullen de uitkomsten der metingen met dit mengsel, die wat de eindcondensatiedrukken en -volumina betreft, zich uitstrekten tot bij − 14.7°, hier niet worden medegedeeld.

Men ziet hier tevens van hoe groot belang het is het normaalvolume na de metingen te kunnen bepalen [1]).

Uit de waarneming van het volume dat het gas innam bij eene temperatuur dicht bij 20° en een druk van ongeveer 1 atmosfeer werd afgeleid het volume dat het gas zou innemen bij 20° en 1 atmosfeer (75.9467 cm. kwik te Leiden, zie Meded. No. 70, zittingsversl. Juni '01, p. 122). Hierbij werd gebruik gemaakt van de spanningscoëfficienten vermeld in deze Meded. II, Zittingsversl. Sept., p. 413 en werd de wet van BOYLE toegepast. Door vermenigvuldiging met de in tabel XIV p. 414 onder R gegeven waarden der coëfficienten $A_{K_{20}}$ vindt men hieruit het volume dat het gas zou hebben ingenomen indien het vanaf een oneindig groot volume bij 20° was gebracht op den druk van 1 atmosfeer, en het daarbij de idealegaswetten had gevolgd. Men vindt dan het theoretisch normaalvolume (bij 0°) met behulp van den spanningscoëfficient (= uitzettingscoëfficient) voor den idealen gastoestand. Daar de berekeningen der correctie die aan den spanningscoëfficient van zuivere waterstof volgens Meded. N°. 71, (Zittingsversl. Juni '01) moet worden aangebracht om dien coëfficient voor den idealen gastoestand te verkrijgen, bij het begin

[1]) Zie Meded. No. 50 Zittingsversl. Juni 1899 en No 70, derde vervolg, Zittingsversl. Juni 1901.

mijner berekeningen nog niet waren voltooid, heb ik hiervoor aangenomen de waarde 0.0036625, die in Meded. N°. 71 als eerste benadering werd aangegeven. De verbeteringen die tengevolge daarvan aan de uitkomsten zullen moeten worden aangebracht, zullen trouwens zeker ver liggen beneden den graad van nauwkeurigheid die bij mijne proeven over de isothermen bij hoogere drukkingen bereikt kon worden.

Na het medegedeelde over de calibraties[1]), het meten van normaalvolume en het herleiden tot het theoretisch normaalvolume, kan ik over het meten der volumina kort zijn. Afgelezen werden top en basis van den kwikmeniscus met behulp van eene loupe, waarbij parallaxis op de reeds vroeger genoemde wijze werd vermeden (zie deze Meded. I p. 392). Zoodoende kon 0.1 mm. afgelezen worden. Aangenomen werd dat de kwikmeniscus in den verdeelden steel van de proefbuis den vorm heeft van een bolsegment, waaruit dan volgt dat met het oog op onze wijze van aflezing genoegzaam nauwkeurig het volume gevonden wordt door de doorsnede te vermenigvuldigen met de halve hoogte van den pijl. Wanneer scheiding in twee phasen optrad, werd ook de plaats van den vloeistofmeniscus afgelezen. Correcties werden aangebracht voor de uitzetting van het glas ten gevolge van de temperatuur en van den inwendigen druk.

§ 4. *Het meten der drukken.* De drukken werden gemeten met een waterstofmanometer, gaande van 62 tot 196 atmosferen[2]).

In het eerste deel van deze mededeeling (Zittingsversl. Sept. '03, p. 391) is behandeld de calibratie, in § 3 alhier het bepalen van het normaalvolume. Alleen dient nog vermeld dat de waterstof was bereid op de wijze beschreven in Meded. N°. 27, Zittingsversl. Mei 1896, p. 42.

Uit de gemiddelden van de waarden van V_A en V_B uit de tabel, waarvan tabel VII een uittreksel vormt, en het normaalvolume vermeld in § 3, werd, rekening houdende met het volume in de nauwe capillair boven tusschen het merk en de plaats waar zij is dichtgesmolten, afgeleid eene tabel, die voor elken deelstreep Q geeft de dichtheid d_A van de waterstof als het kwik staat bij dien deelstreep en de temperatuur 20° is, en wel uitgedrukt in de normale dichtheid (0°, 1 atm. 45° NB.) als eenheid. Voor de waarden van

[1]) Zie deze Meded. I, Zittingsversl. Sept. p. 391.

[2]) Het bleek dat de bewerkingen van den steel van manometer- en piëzometerbuis in de blaasvlam, zooals bv. het dichtsmelten van den top van de laatste, met bijzondere zorg moesten geschieden en de buis daarna zorgvuldig langzaam moest worden afgekoeld, daar anders in het glas spanningen ontstaan, die bij het aanwenden van hoogen druk (bij deze proeven ging ik tot 140 atmosferen, de manometer heeft verscheidene malen 195 atmosferen uitgehouden) springen van de buis tengevolge hebben.

Q tusschen 25 en 50 klimt de tabel op met 0.5; daardoor bedraagt ook voor deze hoogere waarden van den druk de fout die men maakt bij lineaire interpolatie minder dan 0.01 atmosfeer.

Om uit deze dichtheden de bijbehoorende drukken te kunnen afleiden moeten we kennen de isotherm van waterstof bij 20°. Metingen daaromtrent zijn verricht door SCHALKWIJK; deze gaan echter niet verder dan tot de dichtheid 54. Eene extrapolatie uit deze waarnemingen voor de dichtheden die wij noodig hebben is ongeoorloofd met het oog op de middelbare fout in zijne bepaling van de C van de reeks van KAMERLINGH ONNES (zie SCHALKWIJK's dissertatie p. 115). Bij hoogere dichtheden zijn waarnemingen verricht door AMAGAT (van 100 tot 3000 atmosferen). De uit de gegevens van AMAGAT afgeleide isotherm voor waterstof bij 20°:

$$pv_{A\,20} = 1.07252 + 0.007194\, d_A + 0.00000072\, d_A^2$$

(zie SCHALKWIJK's dissertatie, p. 121), sluit evenwel niet aan bij die, welke volgt uit de waarnemingen van SCHALKWIJK. Uit deze laatste volgt b.v. bij $d_A = 55$: $pv_{A_{20}} = 1.11194$ (zie l. c. p. 124), waaruit volgt $p = 61.157$, terwijl men uit de gegeven isotherm volgens AMAGAT afleidt bij $p = 61.157 : d_A = 54.897$. Nu zijn de waarnemingen van SCHALKWIJK met groote nauwkeurigheid verricht, in het bijzonder is ook het normaalvolume met groote zorg bepaald (zie Meded. No. 70 V, Zittingsversl. Maart 1902). Vergelijkt men daarmede de wijze waarop AMAGAT zijn normaalvolume bepaalde (Ann. de Chimie et de Physique, t. 39, 1893, p. 83), dan schijnt het niet geheel ongemotiveerd indien wij, in afwachting van nauwkeuriger bepalingen betreffende de isothermen van waterstof bij hoogere dichtheden, die van AMAGAT doen aansluiten aan die van SCHALKWIJK, door bij de eerste de volumina alle met den factor: $\frac{54.897}{55}$ te vermenigvuldigen.

We krijgen zoo:

$$pv_{A_{20}} = 1.0705 + 0.000717\, d_A + 0.00000067\, d_A^2.$$

Ter contrôle kan men de hieruit volgende waarde van $pv_{A_{20}}$ bij $d_A = 1$, nl.: 1.0712, vergelijken met de waarde van $pv_{A_{20}}$, die volgt uit de waarde van den uitzettingscoëfficiënt volgens CHAPPUIS: $a_0 = 0.0036606$ [1]), en wel: 1.0732. Het onderscheid is $\frac{1}{500}$, zoodat de gevonden vergelijking, die van de waarnemingen van AMAGAT

[1]) Zie SCHALKWIJK, Diss. p. 116.

bij hoogere dichtheden $\frac{1}{500}$ afwijkt, ook van de waarnemingen bij kleinere dichtheden niet meer dan $\frac{1}{500}$ afwijkt.

De volgende term in de reeks van KAMERLINGH ONNES zou zijn $\frac{D_A}{v_A^4}$. Ontleent men een waarde van D_A aan de gegevens van Meded. N°. 71, Zittingsverslag Juni 1901, p. 143, betreffende waterstof bij 0°, 15.4°, 99.25° en 200.25°, dan vindt men dat deze term voor $d_A = 150$ zou geven in $pv_{A_{20}}$: 0.0009, zoodat bij weglaten van dien term bij de hoogste drukken eene fout van nog niet $\frac{1}{1000}$ wordt gemaakt. Daar we toch reeds over het juiste beloop van de isotherm in onzekerheid verkeeren, heb ik dezen term maar weggelaten.

De aldus berekende waarden van $pv_{A_{20}}$ voor de verschillende waarden van d_A in de in het begin dezer paragraaf genoemde tabel, zijn met de daaruit berekende waarden van p, in die tabel gevoegd [1]).

Wanneer de isotherm van waterstof bij de hier voorkomende dichtheden nauwkeuriger bekend zal zijn, zullen de hier medegedeelde drukken moeten worden verbeterd, waarbij bovengenoemde tabel van dienst kan zijn.

De temperatuur van den manometer verschilde hoogstens een paar tienden van een graad van 20°. De temperatuurcoëfficienten voor waterstof van 20° zijn bepaald uit de in Meded. N°. 71 gegeven waarde voor A_{A_0} van de reeks van KAMERLINGH ONNES en de in SCHALKWIJK's Dissertatie, p. 120, vermelde waarden van B_A en C_A van AMAGAT voor de temperaturen 0°, 15.4° en 47.3°, en wel met inachtneming van de boven medegedeelde reductie om overeenstemming te verkrijgen met SCHALKWIJK's isotherm. Tabel XVII bevat in kolom $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ de aldus berekende temperatuurcoëfficienten voor de verschillende drukken p.

Verder werd aangebracht eene correctie voor het hoogteverschil van de kwikkolommen in manometer en proefbuis, voor de uitzetting van het volume van de manometerbuis door den inwendigen druk, en voor het verschil in capillaire depressie in de twee buizen. Voor dit laatste was een afzonderlijke proef gedaan ter bepaling van de depressie in eene buis van denzelfden inwendigen diameter als de manometerbuis. Deze correctie bedroeg 0.01 atmosfeer.

---

[1]) Genoemde tabel zal in mijn proefschrift worden medegedeeld.

TABEL XVII.

p	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$
200	0.714	150	0.531	100	0.349
190	0.677	140	0.494	90	0.314
180	0.640	130	0.458	80	0.279
170	0.603	120	0.422	70	0.243
160	0.567	110	0.385	60	0.208

De aflezing geschiedde als bij den piezometer (zie p. 537). De stand van den manometer benevens de temperaturen werden afgelezen voor en na de aflezing van den meniscus en de temperatuur van de proefbuis. De temperatuur van den manometer kon tot op 0°.05 afgelezen worden.

Na de isothermbepalingen is de waterstofmanometer vergeleken met de standaardmanometers (zie Méded. N°. 50, Zittingsversl. Juni 1899), die door SCHALKWIJK zeer nauwkeurig vergeleken zijn met den open manometer (Zie Meded. N°. 67, Zittingsversl. Dec. 1900 en Jan. 1901, Meded. Nr. 70, Zittingsversl. Mei en Juni 1901). Om dit mogelijk te maken was de waterstofmanometer zoo geconstrueerd dat de laagste daarop af te lezen druk nog met den standaardmanometer IV kon worden bepaald [1]). Tabel XVIII geeft onder A den druk gemeten met den door mij gebruikten waterstofmanometer, onder B dienzelfden druk gemeten met den standaardmanometer.

TABEL XVIII.

A	B
64.04	64.040
64.02	64.024

De overeenstemming is blijkbaar zeer bevredigend. Deze vergelijking vervangt de bepaling van het normaalvolume na de metingen,

[1]) Voor de wijze waarop deze vergelijking geschiedde zie men: VERSCHAFFELT, Dissertatie, p. 17.

alsmede meerdere bepalingen van de normale doorsnede van den verdeelden steel (Zie Zittingsversl, Sept. p. 400). Daar het bij de calibraties vermelde middelbare procentische verschil 0.19% voornamelijk te wijten was aan het verschil tusschen de 2 bepalingen der normale doorsnede, is door deze vergelijking de nauwkeurigheid van den manometer belangrijk verhoogd.

Voor thermodynamisch evenwicht in de proefbuis werd zorg gedragen door middel van een electromagnetischen roerder; om drukevenwicht tusschen proefbuis en manometer te verzekeren werd na elke instelling 5 minuten gewacht voordat afgelezen werd. Van elke isotherm werden in den regel twee waarnemingsreeksen gedaan, eene, beginnende met den laagsten en eindigende met den hoogsten druk, de andere omgekeerd. De uitkomsten van deze beide verschilden slechts zelden $\frac{1}{500}$. Ter beoordeeling hiervan diene Tabel XIX, die betrekking heeft op den isotherm voor 22.68° van een mengsel van 0.1047 O_2 in CO_2. Daarin stelt v voor het volume, p_s en p_d de daarbij behoorende drukken in de beide reeksen, respectievelijk met telkens stijgenden en telkens dalenden druk, Δp het verschil, $v_{liq.s}$ en $v_{liq.d}$ de vloeistofvolumina eveneens in de beide reeksen, $\Delta v_{liq.}$ het verschil tusschen die beide.

De overeenstemming tusschen de drukken is voldoende, die tusschen de vloeistofvolumina laat te wenschen over. Kan dit ten deele verklaard worden daaruit dat het vloeistofvolume minder nauwkeurig kan worden afgelezen omdat de vorm van den meniscus niet zoo scherp bepaald is als bij kwik, en er niet zoo'n gemakkelijk middel was om parallaxis te vermijden als bij de kwikmenisci, het blijkt toch dat men, indien het gewenscht is dit punt nauwkeuriger te onderzoeken, nog meer zorg moet dragen dat vertragingsverschijnselen achterwege blijven.

§ 5. *Het standvastig houden en meten der temperaturen.* De manometer was omgeven door een mantel waardoor water stroomde dat op standvastige temperatuur gehouden werd door eenen thermostaat, als beschreven door SCHALKWIJK (Meded. no. 70, zittingsversl. Mei 1901), met de wijziging in den thermoregulateur beschreven in Meded. N°. 78 (zittingsversl. Maart 1902, pag. 810). De proefbuis werd op dezelfde wijze op constante temperatuur gehouden met behulp van een tweeden thermostaat. Deze verschilde van den vorigen slechts in de volgende punten:

De verbinding tusschen verwarmingsbad en mengbad, het mengbad en de verbinding tusschen mengbad en waarnemingsbad zijn met meer zorg geïsoleerd met behulp van wol, papier en vilt: dit was

TABEL XIX.

r	p_s	p_r	Δp	$r_{q,i}$	$r_{q,d}$	Δr_{q}
0.012159	58.66	58.60	+0.06			
11384	60.88	60.92	−0.04			
10605	63.27	63.31	−0.04			
0.009826	65.74^{5}	65.77^{3}	−0.03			
9047	68.26	68.31	−0.05			
8269	70.90	70.94	−0.04			
7489^{5}	73.47	73.51	−0.04			
6712^{5}	76.07	76.[illegible]1	−0.04			
5968^{5}	78.72^{5}			i_c verschil in verzadigingsvolume:		
5917^{5}		78.75	−0.03	i_c	−0.000009	
5546	79.95^{5}	79.98^{5}	−0.03	0.000217	0.000180	+0.000037
5157	81.26^{5}	81.39^{5}	−0.13	397	403	− 6
4768	82.88^{5}	82.89^{5}	−0.01	612	583	+ 29
4379	84.70^{5}	84.76^{5}	−0.06	746	672	+ 47
4309		85.05			591	
4278	85.22			625		
4258		85.35			288	
4243		85.40			95	
4219	85.54			125		
4215^{5}	85.54			e_c verschil in verzadigingsvolume:		
4220^{5}		85.52	+0.02	e_c	−0.000005	
3991^{5}	87.10^{5}	86.95^{5}	+0.15			
3604	90.24	90.22	+0.02			
3049	99.29^{5}	99.08^{5}	+0.21			
2752	112.63	112.71	−0.08			
2612	124.64	124.36	−0.28			

noodig daar hier grootere temperatuur-verschillen met de omgeving optreden.

Het glazen stuk van den thermoregulateur heeft aangesmolten een zij-buisje met kraantje, waardoor het gemakkelijk is uit een

kwikreservoirtje dat met een caoutchoucbuisje aan dat zijbuisje verbonden is, eene hoeveelheid kwik in den thermoregulateur te brengen of omgekeerd, en derhalve voor verschillende temperaturen in te stellen [1]). Het nauwe gedeelte van de glazen buis waar de regeling van den gastoevoer plaats heeft, is over eene lengte van 4 c.M. in millimeters verdeeld, wat eene fijnere instelling door op of neer schuiven van de gastoevoerbuis vergemakkelijkt.

Voor temperaturen boven 35° doorliep het water achter elkander twee verwarmingsbaden, elk voorzien van een thermoregulateur; het eerste bracht het water op 35°, het tweede op de gewenschte temperatuur. Om warmte-wisseling met de omgeving tegen te gaan was het laatste bad, behalve op de plaats waar het in aanraking was met de vlammen, omkleed met asbest.

De eene thermoregulateur was berekend voor hoogere temperaturen, is gevuld met xylol en kan gaan tot + 90°, de tweede voor lagere temperaturen, is gevuld met benzine, waarvan de uitzettingscoëfficient bepaald was op 0.0011 en kan gaan van — 40 tot + 40°.

Voor temperaturen beneden die van de waterleiding, stroomde het water tusschen den overlaat en het verwarmingsbad door een met vilt geïsoleerden zinken bak, waarin voortdurend in kleine stukken verdeeld ijs werd gebracht.

Door het water, nadat dit den waarnemingsmantel doorstroomd heeft met behulp van eene membraanpomp [2]) door met wol omwikkelde buizen weer naar den overlaat terug te voeren, konden op deze wijze bepalingen gedaan worden tot bij 1.9° C. Voor de proeven met het mengsel 0.3, genoemd in § 3, werd gebruik gemaakt van den stroom van chlooreacium-oplossing van standvastige temperatuur, beschreven in Meded. N°. 87, zittingsversl. Juni '03 (zie plaat II aldaar, waar de geheele inrichting, met thermostaat en waarnemingsbad, is geteekend).

Voor temperaturen boven 30°, en evenzeer voor de temperaturen evenveel beneden de kamertemperatuur, bleek het noodzakelijk het waarnemingsbad, dat eerst bestond uit eene eenvoudige glazen buis, te vervangen door een vacuummantel [3]). Daarna bedroeg het temperatuurverschil bij 34° over eene hoogte van 33 cm, zonder roeren 0,02°. Vóór eene waarneming werd bovendien steeds geroerd. Het

---

[1]) Eene dergelijke inrichting is aangegeven door FRIEDLÄNDER, Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 38. p. 401, 1901.

[2]) Zie DE HAAS, Diss. fig. I.

[3]) Zie Meded. No. 85, Zittingsversl. Juni 1903, p. 214. De veerende doos was hier zoo laag mogelijk aangebracht om ruimte over te laten voor de draadklos die den electromagnetischen roerder moet bewegen.

water was geïsoleerd van het koperen stuk waarmee de mantel op de stalen overpijp van de proefbuis bevestigd werd door eene laag zwavel. Hierdoor werd week worden van de kit voorkomen.

Teneinde temperatuurverandering van het in de proefbuis samengedrukte gas door warmtegeleiding langs de kwikkolom naar het kwik in de persbussen tegen te gaan was gezorgd dat bij de waarnemingen waarbij de kwikmeniscus het laagst stond, de kwikkolom nog over een lengte van 40 cm. in den mantel was.

De temperatuur van de proefbuis werd met eene loupe tot op 0.01° afgelezen op een in 0.1° verdeelden „Einschlussthermometer" met schaal op melkglas. Deze werd van tijd tot tijd en bij de verschillende temperaturen vergeleken met een dergelijken aan de Reichsanstalt met den luchtthermometer vergeleken thermometer, terwijl rekening werd gehouden met de verandering die het nulpunt hiervan inmiddels ondergaan had, benevens met de tijdelijke depressie van het nulpunt, die nadat de thermometer geruimen tijd op 48° verwarmd geweest was, bedroeg 0.02°.

§ 6. *Herleiding der waarnemingen.* Wanneer niet zooals bij bepaling van plooipunt en raakpunt der mengsels en kritisch punt van koolzuur zoo groot mogelijke standvastigheid van de temperatuur vereischt was, werd toegelaten dat de temperatuur zich gedurende de bepaling van een isotherm, die gemiddeld 3 à 4 uren in beslag nam, eenige honderdsten van een graad wijzigde. Voor de herleiding tot ééne temperatuur werden dan uit de waarnemingen voor de verschillende volumina temperatuurcoëfficienten afgeleid.

In de twee reeksen, eene bij steeds grooter wordenden, de andere bij steeds kleiner wordenden druk, waren drukken gemeten bij volumina die telkens slechts weinig verschilden. Hieruit werden drukken afgeleid bij hetzelfde volume, en het gemiddelde genomen. Toen bleek dat die twee drukken genoegzaam overeenstemden (zie § 3), werd later voor de beide overeenkomstige punten telkens eenvoudig volume en druk gemiddeld.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 88 (3de Vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: *„Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. IV. Isothermen van zuiver koolzuur tusschen 25° en 60° en tusschen 60 en 140 atmosferen."*

§ 1. *Reden voor het onderzoek van koolzuur.* Hoewel de isothermen van koolzuur uitvoerig onderzocht zijn door AMAGAT, heb ik toch een aantal isothermen benevens het kritisch punt ervan bepaald. Daartoe werd ik gebracht door de volgende overwegingen:

1° was het wenschelijk een oordeel te hebben over de zuiverheid van het door mij voor het bereiden der mengsels gebruikte koolzuur, welk oordeel wel het beste wordt verkregen uit de stijging van den dampdruk bij condensatie bij gelijkblijvende temperatuur [1]);

2° waren er moeilijkheden gerezen betreffende eenige grootheden bij het kritisch punt van koolzuur, die voor de theorie der mengsels van belang zijn. Zoo was door AMAGAT de kritische druk bepaald op 72.9 atmosfeer, terwijl VERSCHAFFELT uit de isothermen van AMAGAT afleidde 73.6 atmosfeer [2]). Het is duidelijk dat dit kan aanleiding geven tot eene fout in de bepaling der gegevens van het kritisch punt der mengsels, indien men volgens Meded. N°. 59 [3]) logarithmische isothermennetten over elkander schuift. Verder was in Meded. N°. 75, Zittingsversl. Dec. 1901, p. 337, gevonden voor $\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)$ in het kritisch punt: uit AMAGAT's isothermen: 7.3; uit zijne bepalingen van de verzadigde dampdrukken: 6.5. Dit wijst op eene onzekerheid in de bepaling van het kritische volume. AMAGAT had het kritisch punt en de dampdrukken bepaald in een anderen toestel en derhalve waarschijnlijk ook met ander koolzuur dan de isothermen; ik hoopte door beide in dezelfde buis met hetzelfde koolzuur te bepalen, over die punten meer zekerheid te verkrijgen.

3°. Door de isothermen der mengsels volgens de methode van RAVEAU te vergelijken met isothermen van koolzuur, die in dezelfde proefbuis zijn waargenomen, worden uit de bepaling der kritische gegevens der mengsels geëlimineerd eenige systematische fouten die in de waarnemingen mochten aanwezig zijn. Zoo zou eene fout in de bepaling van den diameter van den verdeelden steel van de proefbuis geen invloed hebben op kritische druk en temperatuur van het mengsel.

§ 2. In de volgende tabellen is v het volume uitgedrukt in het theoretisch normaalvolume, p de druk in atmosferen (0°,45° *NB*), v_{liq} het volume van de vloeistof. De punten waarbij begin en einde van de condensatie optrad zijn aangeduid door de letters *bc* en *ec*. Voor het punt *bc* werd aangenomen het punt waarbij na verkleinen van het volume voor het eerst bij goed roeren een vloeistof-„Schlier" aan den wand optrad, of na vergrooten van het volumen na goed roeren slechts een zoodanige „Schlier" overbleef. Deze twee punten kwamen voldoende met elkander overeen. Het punt *ec* kon scherp worden waargenomen, daar bij eene kleine verandering van volume

[1]) Zie Meded. N°. 79, Zittingsversl. Maart 1902.

[2]) Zie Meded. N°. 55, Zittingsversl. Maart 1900.

[3]) Zittingsversl. Juni 1900.

het laatste gedeelte van de phase verdween of weer verscheen. Evenwel moest men vooral hier door goed roeren vertragingsverschijnselen vermijden. Verder beteekent v_{thN} het theoretisch normaalvolume, terwijl de beteekenis van $A_{K_{20}}$ is uiteengezet in deze Mededeeling, II, p. 412.

Eerste koolzuur.

Vóór de metingen: $V_{thN} = 71.020^5$ cm³.

$A_{K_{20}} = 1.00570$

a. Isotherm van 25.55°.

No.	v	p	pv	v_{lq}
1	0.008573	63.12	0.5411^5	
2	7812	64.36	5028	*lc*
3	7046	64.42	4539	0.000420
4	6227^5	64.41	4011	859
5	5504	64.41	3545	0.001276
6	4837	64.40	3115	1664
7	4068	64.39	2619	2088
8	3205	64.42	2065	2597
9	3085	64.37	1986	2652
10	2869	64.41	1848	[2])
11	2798	64.41[1])	1802^5	*ec*
12	2645	70.91	1876	
13	2520	80.65^5	2037	
14	2458	92.97	2267	
15	2366	105.79	2503	
16	2309	122.55^5	2830	
17	2270	138.42	3142	

[1]) Op de zuiverheid van het CO_2, zooals die blijkt uit de drukvermeerdering bij de condensatie, zal nog nader teruggekomen worden.

[2]) De vloeistofmeniscus kwam hier in het gedeelte van de buis waar tengevolge van het dichtsmelten in de blaasvlam, de strepen niet meer zichtbaar waren.

b. Isotherm van 28.15°.

No.	v	p	pv	v_{liq}
1	0.009.38	63.44	0.5924	
2	8565	65.19	5583	
3	7807[5]	66.75[5]	5212	
4	7030	67.99[5]	4780	
5	6950	68.19	4739[5]	
6	6673	68.39	4564	*lc*
7	6300	68.41	4310	0.0009290
8	5502	68.41	3764	947
9	4712	68.43[5]	3224[5]	0.0016[25]
10	3974	68.48	2721	2189
11	3119	68.45	2135	[1])
12	3011	68.43	2060	*ec*
13	2813	72.40[5]	2037	
14	2670	78.55	2097	
15	2546	89.54	2279	
16	2446	103.47	2531	
17	2369	119.61	2834	
18	2315	136.58	3161	

c. Grenslijn dicht bij het kritisch punt:

Begin condensatie

Temp.	v	p
30.05	0.005574	71.47
30.82	4833	72.72[5]

Eind condensatie

Temp.	v	p
30.11	0.003328	71.53
30.81	3725	72.74

d. Kritisch punt:

Temp.: 30.98 Druk: 72.93 Volume: 0.00443 [2]).

[1]) Zie noot bij vorige tabel.

[2]) Voor de bepaling hiervan zie men § 5.

e. Kritische isotherm : (30.98°)

No.	v	p	pv
1	0.010658	63.26	0.6374
2	0.009314	65.34	0.6080
3	8582	67.22	0.5769
4	7869	69.08	0.5436
5	7031	70.74	0.4973
6	6275	71.95	0.4515
7	5483	72.74	0.3988
8	5102	72.87	0.3718
9	4777	72.93	0.3484
10	4403	72.94	0.3211
11	4254	72.98	0.3104
12	3959	72.96	0.2888[5]
13	3656	72.99[5]	0.2669
14	3296	73.53	0.2423
15	3230	73.89	0.2387
16	3054	75.43	0.2302
17	2862	79.43	0.2273
18	2724	86.40	0.2343
19	2593	95.70	0.2482
20	2509	106.48	0.2664[5]
21	2435	119.35	0.2906[5]
22	2362	138.65	0.3275

f. Isotherm van 31.89°.

No.	v	p	pv
1	0.010086	63.87	0.6442
2	0.009014	65.99	0.6147
3	8570	67.94[5]	0.5823
4	7771	70.03	0.5442
5	7017	71.68	0.5030
6	6267	73.03[5]	0.4577
7	5528	73.94	0.4087
8	5117	74.24	0.3799
9	4742[5]	74.44	0.3530
10	4364[5]	74.56	0.3254
11	3942	74.63	0.2944
12	3610	75.00	0.2707
13	3228	76.20	0.2460
14	2883	82.02	0.2365
15	2717	89.90	0.2443
16	2573	99.77	0.2567
17	2503	111.45	0.2790
18	2439	122.79	0.2995
19	2377	136.71	0.3249

g. Isotherm van 34.02°.

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.010067	65.18	0.6562
2	0.009337	67.29[5]	0.6283
3	8560	69.49	0.5848
4	7791	71.64	0.5581[5]
5	7023[5]	73.65	0.5173
6	6255	75.34	0.4712
7	5529[5]	76.60[5]	0.4236
8	4672	77.57[5]	0.3624
9	3971	78.38[5]	0.3113
10	3243	81.11	0.2630[5]
11	2955	86.16	0.2546
12	2746	95.02	0.2609
13	2614	105.95	0.2770
14	2510	119.53	0.3000
15	2426	136.66	0.3316

h. Isotherm van 37.09°.

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.010863	64.56	0.7013
2	10093	66.90	0.6752
3	0.009339	69.29	0.6471
4	8554	71.73	0.6135[5]
5	7810	74.11	0.5788
6	7059	76.40	0.5394
7	6287	78.58[5]	0.4940
8	5525[5]	80.47	0.4446
9	4770	82.11	0.3917
10	4011	83.89	0.365
11	3230	88.89	0.2871
12	2799	103.08	0.2885
13	2609	119.27	0.3112
14	2495	136.01	0.339[illegible]

Tweede koolzuur [1]).

Vóór de proeven: $V_{th.N} = 69.647$ cm³, gewicht 2
Na „ „ 69.629 „ „ 1

gem. 69.641 „

i. Isotherm van 41.95°.

No	*v*	*p*	*pv*
1	0.011546	64.85	0.7487
2	10794[5]	67.28	0.7262[5]
3	10047	69.81	0.7014
4	0.009211	72.78	0.6704
5	8486	75.48	0.6405
6	7640	78.57	0.6003
7	6915	81.31	0.5622[5]
8	6181	84.04	0.5194[5]
9	5310	87.18	0.4638
10	4530	90.13	0.4082[5]
11	3778	94.10	0.3555
12	3087	105.01	0.3242
13	2817	117.96	0.3323
14	2642	134.85	0.3563

k. Isotherm van 48.10°.

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.012311	65.20	0.8027
2	11572	67.6[illegible]	0.7833
3	10787[5]	70.52	0.7607
4	0.009970	73.61	0.7339
5	9232	76.61	0.7073
6	8442	80.07	0.6760
7	7678	83.38	0.6402
8	6899	87.07	0.6007
9	6118	90.90	0.5561
10	5380	94.78	0.50[illegible]9
11	4570	99.62	0.4552
12	3823	105.50	0.4033
13	3129[5]	119.38	0.3736
14	2864	135.56	0.3883

[1]) Wegens breken van de proefbuis ging de eerste hoeveelheid verloren. Daar de breuk evenwel plaats vond beneden het verdeelde gedeelte van den steel, bleef het voordeel genoemd in § 1, 3° behouden.

l. Isotherm van 57.75°.

No.	v	p	pv
1	0.013174	66.27	0.8730
2	12.56	69.20	0.8559
3	1.586	72.18	0.8363
4	1.807[5]	75.42	0.8151
5	1.006[5]	78.99	0.7996
6	0.000271	8[illegible].49	0.7648
7	8482	86.6[illegible]	0.7347
8	7668	91.16	0.6990
9	6990	95.79	0.6638
10	6113	101.32	0.6194
11	5.72	107.06	0.5751
12	4596	114.45	0.5382
13	3795	126.10	0.4786
14	3421[5]	135.81	0.4647

§ 3. Ter vereenvoudiging van latere berekeningen zijn voor de isothermen *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l* berekend de waarden van pv voor regelmatig opklimmende dichtheden $\left(\frac{1}{v}\right)$. Elke waarde is daartoe geïnterpoleerd uit 4 direct aan de waarneming ontleende punten; alleen voor de uiterste is geïnterpoleerd tusschen 3 punten [1]. Men

[1]) Daartoe werd gebruik gemaakt van de formule van LAGRANGE, die gemakkelijk geschreven wordt in den volgenden vorm:

$$P=P_2+(P_3-P_2)\frac{d-d_2}{d_3-d_2}-(P_1-P_1')\frac{(d-d_2)\,(d-d_3)\,(d-d_4)}{(d_1-d_2)\,(d_1-d_3)\,(d_1-d_4)}+$$
$$-(P_4-P_4')\frac{(d-d_1)\,(d-d_2)\,(d-d_3)}{(d_4-d_1)\,(d_4-d_2)\,(d_4-d_3)},$$

waarin

$$P_1'=P_2+(P_3-P_2)\frac{d_1-d_2}{d_3-d_2},$$
$$P_4'=P_3+(P_3-P_2)\frac{d_4-d_3}{d_3-d_2}.$$

P stelt hier voor pv, terwijl $\frac{1}{v}$ is voorgesteld door d. In de onderstelling dat d ligt tusschen d_2 en d_3 worden de laatste twee termen van P betrekkelijk klein en zijn deze met eene goede rekenliniaal gemakkelijk te berekenen.

vindt zoo de waarden vermeld in tabel XX; deze is met dubbelen ingang: de eerste kolom geeft de verschillende dichtheden (uitgedrukt in de theoretisch normale dichtheid), de volgende kolommen de daarbij behoorende waarden van pv, telkens voor de temperatuur aan het hoofd der kolom vermeld.

TABEL XX.

Isothermen van CO_2.

$\frac{1}{v}$	30.98°	31.89°	34.02°	37.09°	41.85°	48.10°	57.75°
80							0 8583
100	0.6355	0.6411	0.6538	0.6719	0.6997^5	0.7394	0.7603
120	0.5653	0.5715	0.5844	0.6036	0.6335	0.6712	0.7285
140	0 5037	0.5094	0.5240	0.5440^5	0 5746	0.6135	0.6743
160	0.4499	0.4566	0.4708	0.4918	0 5237	0.5640	0 6273
18	0.4039	0.4106^5	0.4254	0.4466	0.4796	0 5212	0.5861
200	0.3646	0.3716	0.3863	0.4153	0.4416^5	0.4847	0.5568
220	0 3314	0.3387	0.3494	0.3754	0.4 94	0.4536	0.5351
240	0.3041	0.3109	0.3226	0.3477	0.3819^5	0 4264	0 5065
260	0.2806	0.2875	0.3021	0.3243^5	0.3567^5	0.4048	0 4820
280	0.2611	0.2680	0.2825^5	0.3052	0.3423^5	0.3872	0.4686
300	0.2448	0.2521	0.2677	0 2915^5	0.3302	0.3763	
320	0.2333	0.2410	0.2590	0.28 5	0.3245^5	0.3737	
340	0.2273	0.2321	0.2554^5	0.2863	0.3255	0.3817	
360	0.2305	0.2401	0.2588	0 2900	0 336		
380	0 2427	0.2530	0.2742	0 3073			
400	0.2690	0.2800	0.3031	0.3376			
420	0.3199^5	0.3230					

§ 4. De herleiding van $v_{liq.}$ tot dezelfde temperatuur voor de isothermen a en b geschiedde op de volgende wijze: Uit de plaats van den vloeistofmeniscus werd direct berekend het volume van de dampphase: $v_{cap.}$ Is v_1 het specifiek volume van de aanwezige vloeistofphase, v_2 het specifiek volume van den damp, dan vindt men:

$$\frac{dv_{cap.}}{dT} = -\frac{v_{cap.}}{v_2 - v_1}\left(\frac{v_1}{v_2}\frac{dv_2}{dT} - \frac{v_2 - v}{v - v_1}\frac{dv_1}{dT}\right).$$

Men vindt, nadat aldus de dampvolumina tot ééne temperatuur zijn herleid, daaruit de vloeistofvolumina. Aangenomen is daarbij dat v_1 en v_2 alleen functies zijn van de temperatuur T en niet tevens van v, zooals DE HEEN e. a. meenen. In die onderstelling kan men uit elk tweetal waarnemingen omtrent v_{liq} bij verschillende v bij dezelfde temp. afleiden v_1 en v_2. De aldus berekende waarden zijn met de direct aan de waarneming ontleende vereenigd in tabel XXI.

TABEL XXI.

Isotherm van 25.55°.

Nrs.	v_1	v_2
2		0.007812
3 en 7	0.002799	7736
4 en 8	2819	7722
5 en 9	2809	7747
11	2798	
gem.	0.002803[5]	0.007773[5]

Isotherm van 28.15°.

Nrs.	v_1	v_2
6		0.006673
7 en 9	0.003043	6680
8 en 10	2998	6709
12	3011	
gem.	0.003016	0.006684

Men ziet dat er geen regelmatig beloop in de waarden van v_1 en v_2 valt op te merken, zoodat onze aanname betreffende de afhankelijkheid van v_1 en v_2 van de temperatuur alleen, wat betreft deze proeven, hiermede gerechtvaardigd wordt.

Bij het berekenen van de gemiddelde waarden van v_1 en v_2 in tabel XXI is aan de direct aan de waarneming ontleende waarde een gelijk gewicht toegekend als aan het gemiddelde der uit de andere waarnemingen berekende.

§ 5. Ter bepaling van het kritisch punt diene het volgende: De thermostaat werd ingesteld een paar honderdsten van een graad beneden de kritische temperatuur (temperatuur waarboven men geen blijvende meniscus waarneemt). Door wat water van hoogere temperatuur te brengen in het mengbad, werd de proefbuis gebracht een paar honderdsten van een graad boven de kritische temperatuur, en de stof goed door elkander geroerd. De temperatuur wordt nu zeer langzaam lager. Ligt het volume binnen zekere grenzen dan ziet men de volgende verschijnselen: Er heeft zich gevormd een blauwe nevel. Deze wordt op een bepaalde plaats dikker en dikker. Op zeker oogenblik ontstaan „striae", de stof kookt en regent, er vormt zich een meniscus. Deze is van af 't eerste moment van zijn

ontstaan volkomen scherp en vlak, hij blijft op dezelfde plaats in de buis, ook na roeren. De temperatuur werd waargenomen onmiddellijk na het ontstaan van de „striae", daarna de druk en het volume en weer de temperatuur. Men krijgt zoo den druk voor één of een paar honderdsten van een graad beneden de kritische temperatuur. Hiervoor is eene correctie aangebracht.

Laat men de temperatuur stijgen, dan ziet men nog langen tijd nadat de temperatuur in het bad reeds eenige honderdsten van een graad boven de kritische is, een meniscus. Bij roeren verdwijnt deze evenwel terstond. Dit is dus geen evenwichtsverschijnsel.

Kritische temperatuur en druk zijn derhalve onmiddellijk aan de waarneming ontleend. Voor het volume is dit niet mogelijk, daar tengevolge van de werking van de zwaartekracht de boven beschreven verschijnselen optreden bij verschillende volumina, zoo b.v. bij mijne waarnemingen bij een volume: 0.003924 (roerder onder), waarbij de meniscus ontstond vlak bij den top van de buis, en bij een volume 0.004281 (roerder boven) waarbij de meniscus ontstond 1 mm. boven het kwik.

De meestal gebruikte methode voor het bepalen van het kritisch volume bestaat daarin dat men bepaalt eenige vloeistof- en dampdichtheden bij temperaturen beneden de kritische en dan gebruik maakt van den regel van den rechtlijnigen diameter van Cailletet en Mathias. In eene figuur zijn daartoe de dichtheden, volgende uit de gegevens van § 4, tabel XXI en § 2, *c*, als functie van de temperatuur uitgezet en is de diameter daarin geteekend. Eene afwijking van de rechtlijnigheid kon niet met zekerheid worden geconstateerd. Voor de kritische dichtheid, uitgedrukt in de theoretisch normale dichtheid vindt men uit die figuur 239, waaruit volgt voor het kritisch volume 0.00418.

Eene andere methode is de volgende: In het kritische punt moet zijn $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coëx.} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (voor het bewijs zie men b.v. Meded. N°. 75).

Ter bepaling van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coëx.}$ zijn in tabel XXII onder W vereenigd de dampdrukken zooals die volgen uit § 2 en wel zijn voor de temperaturen 25.55 en 28.15 genomen de gemiddelden uit de verschillende waarden voor den druk.

Berekent men voor de verschillende waarden den coefficiënt f voor de formule van Van der Waals:

$$log \frac{p}{p_k} = f \frac{T - T_k}{T},$$

TABEL XXII.

Temp.	W.	R.	W—R.
25.55	64.40	64.41	+0.01
28.15	68.43	68.43	0.00
30.05	71.45	71.44	−0.01
30.82	72.72	72.67	−0.05
30.98	72.93		

dan vindt men regelmatig dalende waarden van f. Gaat men in de ontwikkeling naar $\frac{1}{T}$ een term verder, zoodat men komt tot eene formule:

$$log \frac{p}{p_k} = \frac{T-T_k}{T} \left(f + g \frac{T_k - T}{T}\right)$$

en berekent men de waarden van f en g die de beste overeenstemming geven, dan vindt men op zeer weinig na $g = f$. Ik heb toen gesteld:

$$log \frac{p}{p_k} = f \frac{(T-T_k)\, T_k}{T^2}$$

en vond $f = 2.914^4$. Hiermede krijgt men de waarden voor p vermeld in de kolom R. De overeenstemming is zeer voldoende, alleen voor de temp. 30.82° is eene eenigszins belangrijke afwijking; ditzelfde vindt men ook bij de vergelijking der verzadigingsvolumina, zoodat hier waarschijnlijk aan eene waarnemingsfout moet gedacht worden.

Men vindt hieruit bij het kritisch punt:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coëx.} = 1.610.$$

Uit de bepalingen der isothermen is bij eenzelfde volume geen bepaalde verandering van $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ met de temperatuur af te leiden zooals het gemakkelijkst is op te maken uit tabel XX. Ik heb derhalve voor de verschillende dichtheden $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ afgeleid uit de isothermen van 30.98° en 48.10° en vond de volgende waarden:

TABEL XXIII.

$\frac{1}{v}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	$\frac{1}{v}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$	$\frac{1}{v}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$
100	0.581	200	1.403	300	2.304
120	0.742	220	1.570	320	2.624
140	0.898	240	1.715	340	3.066
160	1.066	260	1.886		
180	1.233	280	2.062		

Hieruit interpoleerende op de wijze als in § 3 vindt men dat $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 1.610$ voor de dichtheid 225.50, waarbij behoort het volume: 0.00443.

Deze waarde komt niet overeen met de boven uit de dichtheden afgeleide. Het verschil is grooter dan aan de fouten in de waarneming kan worden toegeschreven. De afwijking is in denzelfden zin als volgt uit de proeven van Amagat. Ter verklaring van dit verschil zou het volgende kunnen dienen:

Volgens eene opmerking van Prof. Kamerlingh Onnes, van wien omtrent de oorzaak van de afwijkingen bij het kritisch punt nog eene nieuwe mededeeling te verwachten is (zie Meded. N°. 74, Arch. Néerl. série II, t. VI, p. 887) schijnt het optreden van den nevel in de nabijheid van het kritisch punt aan te duiden dat zich een deel van de stof rondom gelijkmatig door de geheele ruimte verspreide talrijke centra verdicht. Dat dit alleen in dit gebied zoo duidelijk optreedt, zou daaraan toe te schrijven zijn, dat hier reeds kleine krachten voldoende zijn om groote dichtheidsveranderingen te weeg te brengen. Deze verdichtigen zullen een merkbaren invloed op het verzadigingsvolume bijvoorbeeld kunnen hebben, zonder dat de verandering van den druk tengevolge daarvan merkbaar wordt.

Bij het vergelijken van mengsels met zuivere stoffen volgens de wet der overeenstemmende toestanden moeten we afzien van die verdichtingen, daar deze niet in overeenkomstige punten plaats hebben (bij de mengsels in de nabijheid van het plooipunt). Daaruit volgt dan dat we waarschijnlijk voor ons doel het beste doen met voor het kritisch volume aan te nemen: 0.00443, daar deze waarde volgt volgens eene thermodynamische betrekking uit bepalingen niet zoo

dicht bij het kritisch punt, en waarbij derhalve bijzondere verschijnselen die in de onmiddelijke nabijheid daarvan optreden geene rol hebben gespeeld.

Verder vindt men de volgende grootheden in het kritisch punt, die voor het vergelijken van de waarnemingen met de theoretische uitkomsten van Meded. N°. 75 en 81 noodig zijn:

Kritische coëfficient:

$$C_4 = \frac{T_k}{T_o p_k v_k} = 3.45.$$

$$\frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k = 6.712.$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v}\right)_k = -422, \text{ zoodat } C_4 \frac{v_k T_k}{p_k}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v}\right)_k = -26.9.$$

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Mededeeling No. 88 (4de Vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: „*Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. V. Isothermen van mengsels met de moleculairgehalten* 0.1047 *en* 0.1996 *aan zuurstof, en het vergelijken van deze met die van zuiver koolzuur.*"

§ 1. In de volgende §§ zullen worden medegedeeld de tabellen betreffende twee mengsels van koolzuur en zuurstof. Over de beteekenis van v, p, v_{liq} en de bepaling der *b.c.*- en *e.c.*-punten zie men deze Meded. IV, § 3. Wat het eindcondensatiepunt betreft moet daarbij opgemerkt worden dat over een zeker gebied beneden en boven de plooipuntstemperatuur de meniscus tengevolge van de werking der zwaartekracht in de buis verdween.

De gegevens betreffende het plooipunt werden onmiddellijk aan de proef ontleend. Over de verschijnselen bij het plooipunt vind ik in mijne aanteekeningen der waarnemingen het volgende: Bij het grooter worden van het volume van af den homogenen (vloeistof)-toestand vormt zich langzamerhand een blauwe mist. Deze wordt naarmate men het volume (bij kleine veranderingen tegelijk) grooter maakt, steeds dikker. Vergroot men het volume nog meer dan vormen zich plotseling lagen van verschillende breekbaarheid, die zich snel door elkander bewegen. Bij roeren lossen deze zich echter nog op in den dikker wordende blauwen mist of nevel. Op een gegeven oogenblik, nadat het volume weer iets vergroot is, beginnen die lagen zich naar het midden van de buis te concentreeren, boven en beneden wordt het helder, men ziet belletjes of druppeltjes die zich van beneden

en van boven naar zeker punt in de buis bewegen. Daar vormt zich eindelijk een meniscus. Deze blijft op die plaats staan. De temperatuur waarbij deze verschijnselen werden waargenomen, werd aangenomen als plooipuntstemperatuur van het beschouwde mengsel, volume en druk als plooipuntsvolume en druk.

Is de temperatuur wat hooger, dan ontstaat de meniscus lager in de buis. Het punt van ontstaan is niet zeker waar te nemen: men ziet dat druppels van boven naar beneden en belletjes van beneden naar boven zich gaan bewegen, al meer en meer regelmatig naar eene plaats toe; op deze plaats zal de meniscus te voorschijn komen, maar die plaats is reeds stijgende voordat de meniscus zich goed en wel gevormd heeft. Heeft hij zich gevormd, dan stijgt hij over het algemeen nog. Is de temperatuur nog hooger dan ziet men duidelijk den meniscus van onder uit de buis komen. Beneden verzamelt zich vloeistof door druppels die van boven naar den meniscus heen vallen. Hetzelfde geldt, mutatis mutandis, voor temperaturen lager dan de plooipuntstemperatuur.

Van de gegevens betreffende het raakpunt kon alleen de temperatuur nauwkeurig (tot op 0.01°) aan de proef ontleend worden. Ter bepaling van den druk werden waargenomen eenige begin- en eindcondensatiepunten tot binnen 0.1° van het raakpunt; deze werden in teekening gebracht en daarin opgezocht het punt waar de raaklijn is loodrecht op de temperatuuras. Dit gaf den raakpuntsdruk voldoende nauwkeurig. Het raakpuntsvolume werd dan uit de isotherm afgeleid.

Het moleculairgehalte aan zuurstof zal worden voorgesteld door x, V_{thN} beteekent het theorethisch normaalvolume, voor de beteekenis van $A_{K_{20}}$ zie men deze Meded. II, p. 412.

§ 2. *Eerste mengsel van CO_2 en O_2.*

$$x = 0.1047.$$

Vóór de metingen:	V_{thN} =	69.743	cm³.
Na „ „		69.725	„
	gemiddelde:	69.734	„

a. Verzadigingslijn.

Begin condensatie.

Temp.	*v*	*p*
17.53^5	0.008552	66.08
17.63	8483	66.40
19 48	7708	69.48
20.19	7362	71.59
20.28	7288	71.94
21.48	6709	74.85
22.06	6456	76.24
22.38	6098	77.85
22.83	5860	79.14
22.87	5822	79.26
22.98	5697	79.95
23.23	5366	81.46

Eind condensatie.

Temp.	*v*	*p*
11.68	0.002597	85.52
14.78	2757	87.09
17.52^5	2949	88.25
17.68	2986	88.29
19.38	3195	88.46^5
20.19	3292	88.35
20.28	3323	88.35
21.48	3664	87.35
22.09	3880	86.58
22.43	4069	86.03
22.80	4301	85.34
22.88^5	4324	85.12
22.98	4441	84.90
23.18	4663	84.16

b. Isotherm van 17.60°.

No.	*v*	*p*	*pv*	$v_{liq.}$
1	0.011384	58.35	0.6642	
2	10695	60.46	0.6412	
3	0.009826	62.62	0.6153	
4	9047	64.84	0.5866	
5	8503	66.24	0.5645^5	*bc*
6	7489^5	67.85	0.5082	0.000338
7	6712^5	69.54	0.4668	571
8	6108	71.12	0.4344	826
9	5935	71.65	0.4252^5	879
10	5385	73.39	0.3952	1105
11	5157	74.26	0.3830	1194
12	4486^5	77.12	0.3460	1502
13	4379^5	77.68	0.3402	1556
14	3482	83.35	0.2902	2189
15	2954	88.30	0.2608	*ec*
16	2848	91.71^5	0.2612	
17	2719^5	97.38	0.2648	
18	2572	109.13	0.2807	
19	2466	123.34	0.3042	

c. Isotherm van 20.29°.

No.	*v*	*p*	*pv*	$v_{liq.}$
1	0.011699	58.96	0.6898	
2	11384	59.72	0.6798	
3	106 5	61.94	0.6569	
4	0.009826	64.31	0.6319	
5	9047	66.62	0.6027	
6	8900	67.15	0.5976	
7	8269	69.04	0.5709	
8	7490	71.41	0.5348	
9	7291	71.98	0.5248	*bc*
10	6713	73.07	0.4905	0.000267
11	5935	75 32	0.4470	596[5]
12	5157	77.94	0.4019[5]	968
13	4468	80.88	0.3614	0.001360
14	4379	81.39	0.3564	1445
15	3640	85.85	0.3125	2230
16	3501	86.91	0.3043	2540
17	3335	88.28	0.2944	*ec*
18	3132	91.50	0.2866	
19	2959	95.64	0.2830	
20	2897	97.76	0.2832	
21	2759	104.46	0.2882[5]	
22	2613	114.89	0.3002	
23	2527	125.12[5]	0.3162	

d. Plooipuntsisotherm (21.99 °).

No.	*v*	*p*	*pv*	$v_{liq.}$
1	0.012159	58.36	0.7096	
2	11384	60 52	0.6889	
3	0.009826	65.53	0.6439	
4	8269	70.37	0.5819	
5	6713	75.37	0.5059[5]	
6	6400	76.42	0.4891	*bc*
7	5935	77.64	0.4503	0.000210
8	5157	80.34	0.4143	638
9	4379	83.76	0.3668	0 001169
10	3878	86.60	0.3358	*pp*
11	3613	88.74	0.3206	
12	3054	97.11[5]	0.2 66	
13	2769	109.26	0.3025	
14	2598	123.75	0.3 90	

e. Isotherm van 22.68°.

No.	v	p	pv	v_{liq}
1	0.0'2159	58.63	0.7129	
2	11384	60.99	0.6933	
3	10605	63.29	0.6712	
4	0.009826	65.76	0.6461^5	
5	9047	68.28^5	0.6178	
6	8269	70.92	0.5865	
7	7489^5	73.49	0.5504	
8	6712^5	76.09	0.5108	
9	5913	78.74	0.4656	*bc*
10	5546	79.97	0.4435	0.0001 8^5
11	5157	81.33	0.4194	400
12	4768	82.89	0.3952	597^5
13	4379	84.73^5	0.3711	709
14	4309	85.05	0.3664^5	591
15	4278	85.22	0.3646	625
16	4258	85.35	0.3634	288
17	4243	85.40	0.3623^5	95 [1])
18	4219	85.54	0.3609	125
19	4218	85.53	0.3603	*ec*
20	3991^5	87.03	0.3474	
21	3604	90.23	0.3252	
22	3049	99.19	0.3025	
23	2752	112.67	0.3101	
24	2612	124.50	0.3252	

1) Ter verklaring van het onregelmatig beloop van v_{liq} hier, zie men deze Meded. III, p. 541, terwijl nog opgemerkt kan worden dat de veranderingen van v_{liq} met de temperatuur zoowel als met het volume in dit gebied zeer groot worden, en dus eene kleine fout in deze laatste eene groote fout in de waarde van v_{liq} tengevolge heeft.

f. Raakpuntsisotherm (23.29°).

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.012159	58.95	0.7168
2	11785	60.04	0.7075[6]
3	11384	61.21	0.6968
4	10605	63.59	0.6744
5	0.009826	66.09	0.6494
6	9047	68.70	0.6215
7	8269	71.34	0.5899
8	7490	74.04	0.5545
9	6712[6]	76.71	0.5149
10	5935	79.48	0.4717
11	5546	80.80	0.4481
12	5157	82.23	0.4241
13	4768	83.78	0.3995
14	4379	85.88	0.3761
15	3991	87.97	0.3511
16	3605	91.26	0.3290
17	3046	101.03	0.3077
18	2791[6]	112.40	0.3138
19	2646	124.08	0.3283
Raakpunt:			
	0.005005	82.83	

g. Isotherm van 25.20°.

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.012159	59.81	0.7272[6]
2	11384	62.14	0.7074
3	10605	64.59	0.6850
4	0.009826	67.23	0.6606
5	9047	69.97	0.6330
6	8269	72.78	0.6018
7	7490	75.69	0.5669
8	6712[6]	78.59	0.5276
9	5935	81.69	0.4848
10	5156[6]	84.85	0.4376
11	4768	86.61	0.4130
12	4379	88.70	0.3885
13	3991[6]	91.40	0.3648
14	3609	94.97	0.3427
15	3229	101.13	0.3266
16	2846	114.98	0.3273
17	2710	124.35	0.3370

Van dit mengsel moet opgemerkt worden, dat het is bereid in een eenvoudiger mengtoestel dan den in deze Meded. I § 3 genoemde, en dat de drukken zijn gemeten met een luchtmanometer en daarna herleid tot de aanwijzingen van den later gebruikten waterstofmanometer, zooals reeds vermeld in III § 3.

Van de verzadigingslijn is op te merken dat beneden 19.38° de eindcondensatiedruk met dalende temperatuur gaat afnemen, iets wat door VERSCHAFFELT bij mengsels van koolzuur en waterstof bij de temperaturen, bij welke hij waarnam, niet is gevonden.

Tusschen plooipunts- en raakpuntstemperatuur was retrograde condensatie van de eerste soort (tijdelijke vloeistofphase).

§ 3. *Tweede mengsel van CO_2 en O_2.*

$$x = 0.1994$$

$$A_{K_{20}} = 1.00413.$$

Vóór de proeven : $V_{th,N}$ = 69.608 cm³.
Na „ „ 69.555 „
gemiddelde : 69.581⁵ „

a. Verzadigingslijn.

Begin condensatie.

No.	Temp.	v	p
1	10.06	0.009233⁵	66.35
2	12.15⁵	8190⁵	71.57
3	14.12⁵	7125⁵	77.29
4	16.01	5803	86.02
5	16.23	5530	87.84

Eind condensatie.

No.	Temp.	v	p
1	10.09	0.003205	102.48⁵
2	12.20	3633	100.05⁵
3	14.11	3994⁵	97.37⁵
4	16.00	4784	92.57
5	16.22	5156	90.55

b. Isotherm van 9.62°.

No.	v	p	pv	$v_{liq.}$
1	0.009795	64.05	0.6274	
2	9412	65.36	0.6152	*bc*
3	8792	66.89	0.5881	0.000124
4	7948	69.16	0.5497	303
5	7147	71.79	0.5131	470
6	6404	74.92	0.4798	672
7	5500	79.65	0.4381	909
8	4811	84.23	0.4052	0.001122
9	4022	91.55	0.3682	1464
10	3338	100.07	0.3340	22 1
11	3164	102.67	0.3248	*ec.*
12	2874	112.50	0.3233	
13	2742	121.35	0.3327	
14	2699	125.18	0 3379	
15	2632	129.33	0 3404	
16	2581	135.67	0.3502	

c. Isotherm van 11.35°.

No.	v	p	pv	v_{liq}
1	0.010341	63.46	0.6562	
2	0.009505	66.25	0.6298	
3	8763	68.90^{6}	0.6038	
4	8620	69.37	0.5986	*bc*
5	7950	70.95	0.5640^{6}	0.000217
6	7203	73.53^{5}	0.5297	384
7	6396	77.02	0.4926	573
8	5608	81.14	0.4550	781
9	4829	86.40	0.4172	0.001097
10	4097	92.84	0.3804	1376
11	3712	96.79	0.3593	1707
12	3446	100.08	0.3449	2336
13	3397	100.89	0.3427	*ec*
14	3280	103.21	0.3385	
15	3028	110.48	0.3345	
16	2853	119.11	0.3398	
17	2718	128.44	0.3491	
18	2621	137.56	0.3605	

d. Plooipuntsisotherm (12.51°).

No.	v	p	pv	$v_{liq.}$
1	0.010259	64.42	0.6609	
2	0.009570	66.77	0.6390	
3	8672	69.74	0.6048	
4	8040	72.27	0.5811	*bc*
5	7197	75.16	0.5409	0.000201
6	6378	78.56	0.5010^{5}	439
7	5597	82.66	0.4627	674
8	4772	88.24	0.4211	1041
9	3981	95.61	0.3806	1360
10	3606	99.65	0.3593	*pp*
11	3299	105.38	0.3476^{5}	
12	3057	112.34	0.3434	
13	2870	121.71	0.3493	

e. Isotherm van 14.04°.

No.	*v*	*p*	*pv*	$v_{liq.}$
1	0.010318	65.06	0.6713	
2	0.009504	67.91	0.6454	
3	8726	70.87	0.6184	
4	7926	74.06	0.5870	
5	7272	76 79	0.5584	*bc*
6	7095	77.46	0.5496	0 000043
7	6337	80.59	0.5107	0.000265
8	5694	84.05	0.4786	457
9	4761	90.15	0.4292	786
10	4402	93.16	0.4101	888
11	4066	96 35	0.3918	933
12	3947	97.55	0.3850	*cc* [1]
13	3700	100.97	0.3736	
14	3287	109.15	0.3588	
15	3002	118.66	0.3562	
16	2823	128.20	0.3619	

f. Isotherm van 15.41°.

No.	*v*	*p*	*pv*	$v_{liq.}$
1	0.010276	66.02	0.6784	
2	0.009515	68.77	0.6543[5]	
3	8763	71.71	0.6284	
4	7991	74.91	0.5986	
5	7159	78.62	0.5628	
6	6435	82.05	0.5280	*bc*
7	5971	84.32[5]	0.5035	0.000139
8	5604	86.34	0.4838	228
9	5229	88.71	0 4639	327
10	4990	90.31	0.4515	367
11	4844	91.44	0.4429	387
12	4667	92.81	0.4331	361
13	4538	93.84	0.4258	273
14	4460	94.43	0.4 11[illegible]	164
15	4419	94.87	0. 192	*cc*
16	4045	98.88	0 4000	
17	3692	103.36	0.3816	
18	3253	113.06	0.3678	
19	3008	122 03	0.3671	
20	2821	133.17	0.3757	
21	2732	141.72	0.3872	

[1]) Ook hier was, hoewel dit uit de medegedeelde getallen niet blijkt, retrograde condensatie van de eerste soort.

g. Raakpuntsisotherm (16.27°).

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.010312	66.34[5]	0 6840
2	0.009519	69.28	0.6590
3	8701	72.58	0.6315
4	7985	75.77	0.6028
5	7163	79.37	0.5685
6	6389	83.20	0.5316
7	5984	85.31	0.5105
8	5592	87.57	0.4897
9	5228	89.80	0.4695
10	4824	92.72	0.4473
11	4434	96.05	0.4259
12	4031	100.54	0.4053
13	3647	106.62	0.3888
14	3284	114.28	0.3753
15	3053	122.29	0.3734
16	2857	133.27[5]	0.3808
17	2759	140.71	0.3882
Raakpunt:			
	0.005322	89.20	

h. Isotherm van 17.66°.

No.	*v*	*p*	*pv*
1	0.010273	67.26	0.6910
2	0.009510	70.17	0.6673
3	8683	73.60	0.6391
4	7920	76.98	0.6097
5	7161	80.58[5]	0.5771
6	6359	84.77	0.5390[5]
7	5610	89.15	0.5001
8	4843	94.59	0.4581
9	4087	102.08	0.4172
10	3688	108.02	0.3984
11	3280	117.36	0.3849
12	2973	129.44	0.3848
13	2816	141.18	0.3976

§ 4. *Vergelijking der mengsels volgens de wet der overeenstemmende toestanden met koolzuur*. In Meded. No. 59, Zittingsversl. Juni 1900 zijn behandeld methoden om grafisch de isothermen van mengsels met die van eene enkelvoudige stof te vergelijken. Hier werd voor koolzuur zoowel als voor de twee mengsels voor de verschillende temperaturen uitgezet $log \frac{pv}{T}$ als functie van $log\, v$[1]). (Voor het absolute nulpunt werd aangenomen — 273.04°). Indien de wet der overeenstemmende toestanden ook voor mengsels van normale stoffen geldig

[1]) Daar de temperaturen zoo hoog zijn dat in de theorethische isothermen geen negatieve drukken optreden, levert het uitzetten van $log \frac{pv}{T}$ geen bezwaar op.

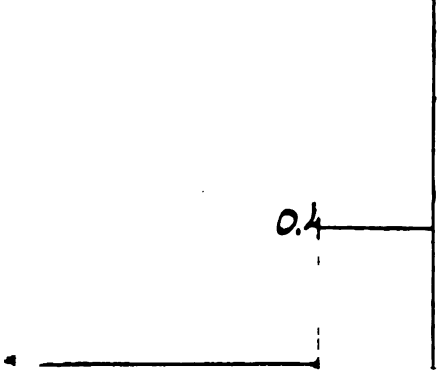
is, dan moeten de overeenkomstige isothermen der verschillende diagrammen op elkander gelegd kunnen worden door eene verschuiving in de richting der *log v*-as alleen.

Gevonden werd dat het niet mogelijk was de diagrammen zoo over elkander te leggen dat de isothermen over het geheele gebied op elkander passen; wel gelukte dit voor de grootere volumina.

Volgens KAMERLINGH ONNES beteekent dit dat bij het mengsel de coëfficienten A, B, C, D, E, F van zijne reeks niet op zoodanige wijze met de overeenkomstige coëfficienten van de zuivere stof bij overeenstemmende temperaturen samenhangen, als de wet van de overeenstemmende toestanden zou eischen, doch dat voor de volumina waarbij de termen met D, E, F ten opzichte van de andere nog klein genoeg zijn om de verschillen van deze termen met die geleverd door coëfficienten welke aan de wet van overeenstemmende toestanden zouden gehoorzamen te mogen verwaarloozen, de diagrammen goed op elkander zullen passen over een zoo groot temperatuurgebied, als waarover B en C nog als overeenstemmende temperatuurfuncties mogen worden beschouwd, zoodat dus eene kritische temperatuur en een kritische druk geldig voor dit gebied uit de wet der overeenstemmende toestanden kunnen worden gevonden.

In de plaat ziet men de verschillende diagrammen zoo op elkander gelegd dat de overeenstemming voor de grootere volumina zoo goed mogelijk is. In horizontale richting is uitgezet *log v*, in verticale $\log \frac{pv}{T}$. De getrokken lijnen hebben betrekking op koolzuur, de gestreepte op het eerste mengsel, die bestaande uit strepen gevolgd door twee punten op het tweede mengsel. De punten voor koolzuur zijn omgeven door cirkeltjes, die voor het eerste mengsel door driehoekjes, voor het tweede door kwadraatjes. De verschillende isothermen zijn gekenmerkt met de letters *a*, *b*, enz., waaronder zij in IV § 3 en V §§ 2 en 3 zijn medegedeeld. De begin- en eindcondensatiepunten zijn aangeduid door *b.c.* en *e.c.*; zij zijn vereenigd door lijnen die derhalve het homogene gebied afscheiden van het gebied waar splitsing optreedt. Eindelijk zijn de plooipunten en raakpunten aangegeven met P en R en is K het punt dat volgens IV § 6 is aangenomen voor het kritisch punt van koolzuur.

Zooals men ziet is de overeenstemming voor volumina grooter dan de kritische zeer bevredigend. Bij de kleinere treden evenwel belangrijke systematische afwijkingen van de wet der overeenstemmende toestanden op. Van deze diagrammen is reeds gebruik gemaakt om kritische temperatuur, druk en volume in de boven uiteengezette beteekenis voor de verschillende mengsels te bepalen. Ofschoon


0.4

deze uitkomsten bevredigend zijn worden zij hier niet medegedeeld, daar meer nauwkeurige te verwachten zijn bij het uitvoeren van dezelfde bewerkingen met op dubbele schaal ontworpen diagrammen voor het daarbij in aanmerking komende gedeelte.

Teekent men in een pT-diagram de raakpunts- en plooipuntslijnen, dan ziet men dat zij elkaar aan het uiteinde (bij zuiver koolzuur) raken, in overeenstemming met Meded. n°. 81, §§ 9 en 14, (Zittingsversl. Juni en Sept. 1902). De lijnen vertoonen in het onderzochte gedeelte niet het buigpunt, door VERSCHAFFELT gevonden bij mengsels van waterstof en koolzuur (Meded. n°. 47, Zittingsversl. Feb. 1899); zij zijn voortdurend hol naar de T-as.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer VAN DER WAALS namens den Heer C. E. DANIËLS: „Levensbericht van T. ZAAIJER"; door den Heer PEKELHARING, namens den Heer K. F. WENCKEBACH: „Die Arhythmie als Ausdruck bestimmter Funktionsstörungen des Herzens"; door den Heer WIND: „Leerboek der Natuurkunde en van hare voornaamste toepassingen door J. BOSSCHA: Magneetkracht en Electriciteit 1ste stuk bewerkt door Dr. C. H. WIND"; door den Heer J. M. VAN BEMMELEN: 1°. „Onderzoek van eenige grondsoorten uit Suriname. I Alluviale Klei en Lateriet." 2°. „Die Absorption 8te Abhandlung. Absorptionsverbindungen von Hydrogels falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können".

De vergadering wordt gesloten.

(12 November 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 November 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 570.

A. W. NIEUWENHUIS: „Localisatie en symmetrie der parasitaire huidziekten in den Indischen Archipel", p. 570.

C. WINKLER en G. A. VAN RIJNBERK: „Over het uitgroeien van de laterale velden der romp-dermatomen op de caudale afdeeling der bovenste extremiteit", p. 570.

A. P. N. FRANCHIMONT: Aanbieding der dissertatie van den Heer F. M. JAEGER: „Kristallografische en moleculaire symmetrie van plaatsings-isomere benzolderivaten", p. 584.

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „Onderzoek omtrent de fouten der maanstafels van HANSEN-NEWCOMB in de jaren 1895—1902", (2e mededeeling, 2e gedeelte), p. 585.

A. F. HOLLEMAN en G. L. VOERMAN: „Een quantitatief onderzoek betreffende de spanningstheorie van BAEYER", p. 589.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM: „De sublimatielijnen van binaire mengsels", p. 591.

EUG. DUBOIS: „Over de herkomst van het zoete water in den ondergrond van eenige minder diepe polders". (Aangeboden door den Heer H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 593.

P. H. SCHOUTE: „Centrische ontbinding van polytopen", p. 603.

J. D. VAN DER WAALS: „Het evenwicht van een vast lichaam met een fluïde phase, voornamelijk in de nabijheid van den kritischen toestand", (2e gedeelte), p. 606.

W. H. KEESOM: „Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. V. „Isothermen van mengsels met de moleculairgehalten 0.1047 en 0.1994 aan zuurstof, en het vergelijken van deze met die van zuiver koolzuur", p. 616. — VI. Invloed van de zwaartekracht op de verschijnselen in de nabijheid van het plooipunt bij binaire mengsels". (Aangeboden door den Heer H. KAMERLINGH ONNES), p. 621.

H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: „Over het meten van zeer lage temperaturen. V. Verbeteringen in de beschermde thermo-elementen; eene batterij van standaard-thermo-elementen en het gebruik daarvan bij thermo-electrische temperatuursbepalingen", p. 625.

Aanbieding eener verhandeling van den Heer P. H. EYKMAN: „De beweging der halsorganen", p. 632.

Aanbieding van boekgeschenken, p. 632.

Vaststelling der Decembervergadering, p. 632.

Errata, p. 632.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

a. Bericht van de Heeren HOOGEWERFF, KAMERLINGH ONNES en PLACE dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

b. Een circulaire betreffende het internationale botanische congres in 1905 te Weenen te houden.

De Voorzitter verzoekt de Heeren HUGO DE VRIES en WENT de Akademie van advies te dienen omtrent eene hierover te nemen beslissing.

Pathologie. — De Heer A. W. NIEUWENHUIS doet eene mededeeling over: „*Localisatie en symmetrie der parasitaire huidziekten in den Indischen Archipel*", en biedt daarover eene verhandeling aan voor de werken der Akademie.

Physiologie. — De Heer WINKLER doet ook namens den Heer VAN RIJNBERK een mededeeling: „*Over het uitgroeien van de laterale velden der rompdermatomen op de caudale afdeeling der bovenste extremiteit.*"

Een regelmatige behandeling der dermatomen van de bovenste extremiteit brengt zeer groote moeilijkheden met zich, die door den voortreffelijken arbeid van SHERRINGTON het eerst zijn onder de oogen gezien, maar, naar onze meening, niet in alle opzichten zijn overwonnen.

De eerste moeilijkheid, die hun physiologische bewerking in den weg staat, is er een van technischen aard. De uitgroeiende extremiteit vervormt de daarboven en beneden gelegen (hals- en romp)dermatomen. Hun gebieden grijpen dientengevolge op zonderlinge wijze in elkander en kunnen slechts met behulp van doorsnijding van talrijke, — soms 7—9 —, aangrenzende achterwortels volledig worden geisoleerd. De operatie wordt moeilijker, haar duur langer, haar gevaren grooter, deels door de nabijheid der medulla oblongata, deels door de aanwezigheid der groote perimedullaire aderlijke bloedreservoirs (luchtembolie, verbloeding).

De op de extremiteit gevonden uitbreiding van een wortelgebied, wegens onderlinge verschuiving der naastliggende dermatomen meer gecomplicceerd dan op den romp, zal bovendien, als gevolg der meer ingrijpende operatie, aan grooter wisselvalligheid van vorm blootstaan, en men mag slechts caricaturen van zijn wezenlijken vorm verwachten.

Wil men echter deze caricaturen op hun waarde schatten, dan is het noodzakelijk dat men vooraf de wisselingen in vorm kent, die de rompdermatomen om dezelfde redenen ondergaan. Men moet daar de beteekenis der dorsale, laterale en ventrale stukken van het dermatoom, die van hun maxima en van hun verschillende reacties op een grooter of kleiner trauma hebben leeren kennen, wil men er in slagen om de caricaturen, die men op de ledematen krijgt te verstaan. Zelfs aan de meesterlijke techniek van SHERRINGTON, is dit, naar onze meening, niet volkomen gelukt.

De tweede moeilijkheid, die SHERRINGTON ons volkomen heeft leeren beheerschen, schuilt in de individueele variaties, die bij de gebruikte proefdieren voorkomen. Niet altijd nemen bij den hond dezelfde dermatomen aan de bedekking van den voorpoot deel. Meestal zullen de 5e—11e achterwortels aan de innervatie dezer extremiteit deelnemen maar het komt voor dat de 4e—10e (bij z. g. praefixie), of ook dat de 6e—12e (bij z. g. postfixie) die rol vervullen. Om die reden is men niet altijd zeker van de gelijkwaardigheid van twee evenhoog staande wortels. De 9de wortel bijv. kan dan (bij praefixie) doen, wat gewoonlijk door den 10den of (bij postfixie) wat gewoonlijk door den 8sten gedaan wordt, en zoo vervolgens.

Is men echter door voorafgaande kennis der rompdermatomen voorbereid op de beteekenis der caricaturen, kent men de gevaren door prae- en postfixie bepaald, dan is het nog, evenals SHERRINGTON dit heeft gedaan, noodzakelijk, om de gevolgen der afzonderlijke isolaties op dezelfde manier te beschrijven, teneinde éénzelfde gezichtspunt voor allen vast te houden.

Om dit standpunt te vinden, hebben wij het, evenals SHERRINGTON en BOLK, gemakkelijk gevonden om ook op de extremiteiten dorsale en ventrale middellijnen aan te nemen, en voorts hebben wij een eenvoudigen kunstgreep gebruikt.

Zoodra bij een proefdier een dermatoom is geïsoleerd en de grenzen der gevoellooze zones op de huid zijn afgeteekend, wordt het in verschillende standen gephotografeerd. Is dit geschied, bezit men dientengevolge de noodige photo's ter controle, dan wordt het dier gedood en de huid met de daarop staande teekening, *nadat zij op methodisch voorgeschreven wijze is afgepraepareerd*, gelooid en uitgespannen, opdat zij met andere soortgelijke vellen, waarop eveneens grenzen der geïsoleerde dermatomen geteekend staan, zal kunnen worden vergeleken.

Wij doen dit als volgt. Wij trekken op de huid van het cadaver de ventrale romp-middellijn en noteeren daarop een punt *C* op het sternum, tusschen de aanhechting der 2e en 3e rib gelegen.

Van dit punt uit, wordt nu op de ventrale zijde der maximaal geabduceerde naar ons toegekeerde voorpoot een lijn in de lengte-as aangeteekend, die door de plica cubiti craniaal van den epicondylus medialis humeri midden door de carpale zool, naar het midden der zool van den derden vinger loopt.

Dit beiderzijds verricht, begint het afstroopen der huid.

Eerst wordt een cirkelsnede beginnend boven den derden halswervel rondom den hals loodrecht op de lengte-as van het dier gemaakt.

Ten tweede wordt een dergelijke cirkelsnede over den 17den wervel rondom den romp aangelegd.

Ten derde worden deze twee cirkelsneden door een huidsnede in de ventrale middellijn vereenigd.

Ten vierde worden olecranon en epicondylus humeri medialis op de huid met sprekende kleur gemarkeerd.

Ten vijfde wordt langs de ventrale lijn op de extremiteit een snede gemaakt, tot door de zool van den derden vinger. De naar den duim gekeerde helft dier zool wordt afgepeld, het zwemvlies tusschen den 3en en den 2en vinger tusschen zoolkant en rugkant gespleten, voorts de zool van den 2den vinger afgepeld, het zwemvlies tusschen den 2en vinger en duim doorsneden, en de zool van den duim losgemaakt.

Dan geschiedt hetzelfde met de zoolen en de zwemvliezen aan de ulnaire vingers. Eindelijk praepareert men de huid van den rug der vingers los, knipt beurt voor beurt de eindphalangen van elken vinger door, zoodat de nagels aan de rughuid blijven zitten. Zijn de beide handen dus afgepeld, dan vilt men het dier.

Het aldus verkregen huidstuk, waarop de grenslijnen zijn afgeteekend, wordt uitgespreid, gelooid en gedroogd. Dan worden de gevoellooze vlekken met olieverf wit geverwd en gevernist, en onder controle der gemaakte photo's is het huidstuk met andere soortgelijken vergelijkbaar.

Men leest zulk een vel aldus (fig. I, 5. bijv.): AA' is de capitale grenslijn (de halscirkelsnede), BB' de caudale (de rompcirkelsnede). Het punt C komt natuurlijk 4 maal als C, C'', C''', C'''' op de grenslijn voor. $C'''A$ en $C''''A'$ zijn links en rechts, de ventrale halsmiddellijnen, CB en $C''B$ de ventrale buikmiddellijnen. $COED$ beantwoordt aan de lijn op de extremiteit getrokken, en de huid der vingers ligt, geteld van de craniale naar de caudale zijde, aldus: de halve zool van den 3en vinger, de zool van den 2en vinger, die van den duim, de rug- (nagel) zijde van duim, 2en, 3en, 4en en 5en vinger, de zool van den 5en en 4en vinger en de halve zool van den 3en vinger. Twee

witte vlekjes markeeren de plaats van het olecranon en van den epicondylus humeri medialis.

Het 11de dermatoom.

Op 3 Oct. 1902, wordt bij een stevigen keeshond, gemerkt hond VI, door een huidsnede links van de middellijn (om de rechter dorsale halszenuwtakken te sparen), de wervelkolom van den 4den - 14den processus spinosus blootgelegd en de bogen van den 6den — 14den wervel geopend. De autopsie op 8 October bevestigt dat daarna *rechts* doorsneden zijn de 7e, 8e, 9e, 10e, 12e, 13e en 14e wortelparen en dat links de 11e wortel is doorsneden.

Reproducties op verkleinde schaal (fig. I) der omtrekken van de photo's en van het vel, beelden de resultaten af van de op 5, 6 en 7 October verrichte bepaling der gevoeligheid voor maximale prikkels. Op de *rechter*helft van het lichaam bevindt zich een voelende zone, die begrensd wordt craniaal door een in haar ventrale afdeeling, caudaal door een in haar laterale afdeeling onderbroken, gevoelloozen band (zie fig. I, 1 en 2 en de rechterzijde van 5).

a. Het dorsale stuk der craniale gevoellooze zone wordt craniaalwaarts begrensd door een grenslijn, die bij den 7den wervel loodrecht de dorsale middellijn verlaat, na 10 cM. de spina scapulae 3 cM. beneden het acromion bereikt, dan zich eerst craniaalwaarts, daarna weer caudaalwaarts wendt, om op den bovenarm in de richting van den epicondulus humeri lateralis voort te loopen (bij uitgestrekte poot) (zie fig. I, 1). Op ongeveer 5 cM., voordat zij deze bereikt, begeeft zij zich, langzaam caudaalwaarts strevend in de richting van den epicondylus humeri medialis, die zij evenmin bereikt (zie fig. I, 2). Dan loopt zij naar de ventrale middellijn, die zij tot op 6 cM. nadert, tot diep in den oksel door en buigt zich altijd caudaalwaarts wijkend in de caudale grenslijn van het gevoellooze dorsale stuk. Deze caudale grenslijn, evenwijdig aan de plica axillaris posterior naar het olecranon gericht (zie fig. I, 2), maakt alvorens dit te bereiken een hoek van 90° met zich zelf, loopt caudaalwaarts, bereikt de dorsale zijde van den bovenarm, slaat weer rechthoekig om, en loopt behoudens een caudaalwaarts gerichte uitbochting, recht door naar de dorsale middellijn, die bij den 9den wervel bereikt wordt (zie fig. I, 1 en 5).

b. Het ventrale stuk van de craniale gevoellooze zone, is als een driehoekig veld, 5 cM. beneden het manubrium sterni, tegen de derde rib beginnend te vinden.

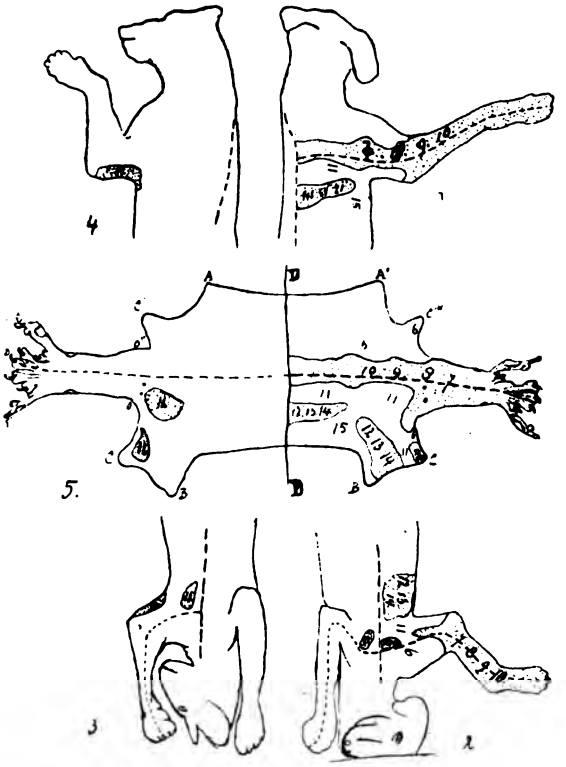
c. Het dorsale stuk der caudale gevoellooze zone heeft den vorm van een suikerbrood (zie fig. I, 1 en 5). De craniale grenslijn ontspringt tusschen den 10den — 11den wervel, de caudale bij den 13den wervel tegen de dorsale middellijn (fig. I, 1 en 5).

d. Het ventrale stuk der caudale zone heeft den vorm van een rechthoekigen driehoek, wier hypothenusa is gelegen langs de plica axillaris posterior en die een uitbochting daarheen maakt (zie fig. I, 2, 1 en 5).

Links worden twee gevoellooze vlekken gevonden. De eene, tegenover het voelende buikstuk der rechterzijde, is elliptisch en dringt schuin naar den oksel toe (zie fig. I, 2 en 3). De andere, ook elliptisch, met een lengte-as

bijna loodrecht op die van de eerstgenoemde, welke met de plica axillaris posterior samenvalt (zie fig. I 3, 4 en 5 links).

Fig. I. 11e wortel.



Hond VI. 11e wortel rechts geïsoleerd door doorsnijding van de 7e, 8e, 9e, 10e, 12e, 13e en 14e wortels, links doorsneden.

Het 10de dermatoom.

Op 19 September 1902 worden bij een stevigen jongen reu, gemerkt hond IV, door een soortgelijke operatie als bij den vorigen hond, de 6e, 7e, 8e, 9e, 11e, 12e en 13e wortelparen *rechts* doorsneden. *Links* wordt het 10e doorsneden.

De autopsie op 24 September bevestigt, dat dit is geschied. De reproductie van het op 22 September gevondene vindt men in fig. II.

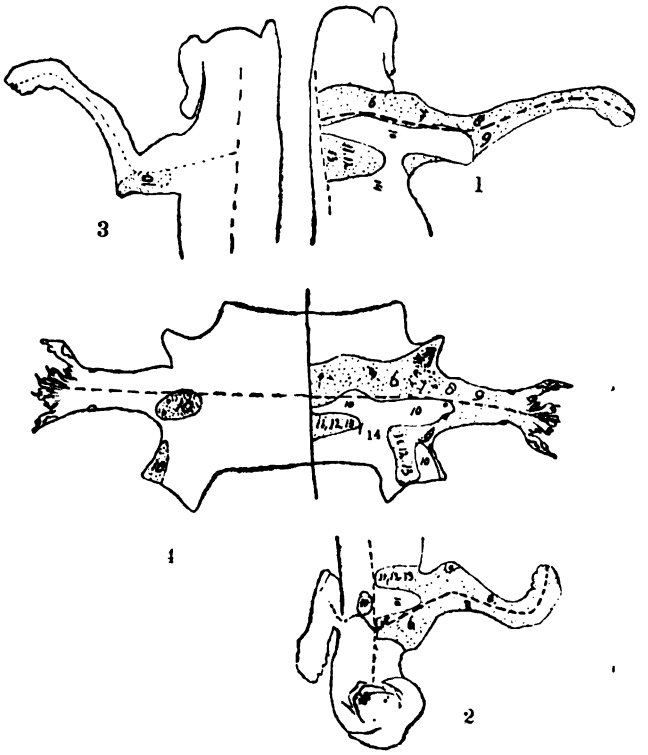
Rechts vindt men een voelende *onderbroken* zone, tusschen twee gevoellooze zones gevat.

a. De craniale gevoellooze band wordt craniaal door een lijn begrensd, welke de dorsale middellijn bij den 6den wervel verlaat (zie fig. II, 1), in de richting van het acromion loopt, en, daarvoor en voor het caput humeri uitwijkend, zich naar de ventrale middellijn wendt. Zij nadert deze tot $1\frac{1}{2}$ c.M. (zie fig. II, 2), loopt 4 c.M. daaraan evenwijdig candaalwaarts, verlaat haar bij de 3e rib weder, begrenst craniaal de voelende ventrale driehoek

van het 10de dermatoom en is dus zelf caudale grenslijn van de craniale gevoellooze zone geworden. Als zoodanig loopt zij tot 8 c.M. van de ventrale middellijn af, keert, den voelenden driehoek caudaal omschrijvend, als craniale grenslijn van de caudale (onderbroken) gevoellooze zone naar de buikmiddellijn terug, nadert haar tot op 1 c.M., slaat zich weder caudaalwaarts om en vergezelt haar gedurende 3 c.M. Dan richt zij zich, loodrecht de ventrale middellijn verlatend, langs de plica axillaris posterior naar den bovenarm craniaalwaarts en wendt zich in scherpen bocht naar den epicondylus medialis. Tusschen olecranon en epicondylus doorloopend, omkruist zij het eerstgenoemde (zie fig. II, 2 en 4), wendt zich op de dorsale zijde van den poot naar den epicondylus lateralis, en keert zich rechthoekig ombuigend, als caudale grenslijn der voorste gevoellooze zone, na een caudale uitbochting gemaakt te hebben aan de spina scapulae (3 c.M. van het acromion) tusschen 8sten en 9den wervel aan de dorsale middellijn terug.

De caudale gevoellooze band is onderbroken. Het dorsale stuk is een driehoek, waarvan de basis tusschen den 9den en 10den wervel begint en boven den 13den eindigt (zie fig. II 1).

Fig. II. 10e wortel.



Hond IV. 10e wortel rechts geïsoleerd door doorsnijding van de 6e, 7e, 8e, 9e, 11e, 12e en 13e wortels, links doorsneden.

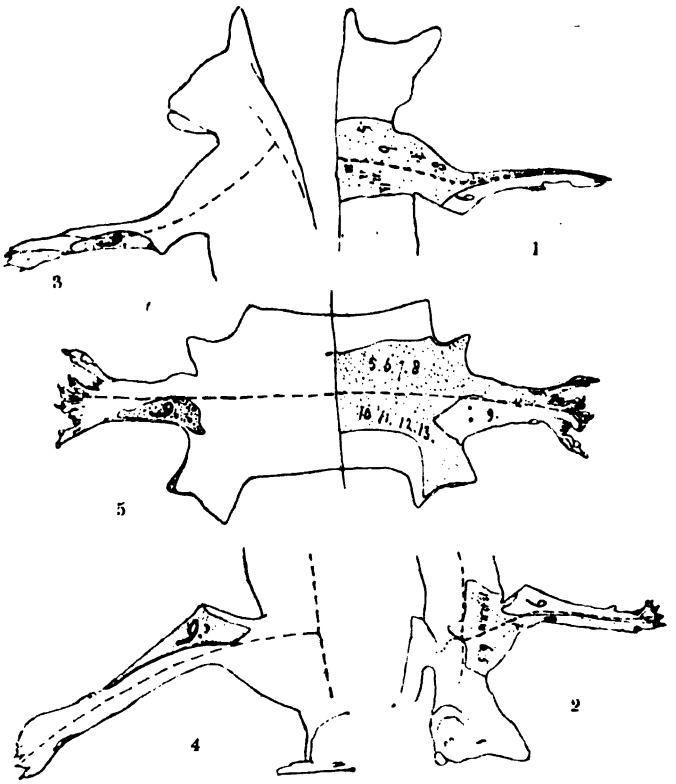
Links vindt men twee gevoellooze vlekken. Een, ellipsvormig, tegenover het voelende stuk aan de ventrale middellijn (zie fig. II, 2 en 4). Een tweede, eveneens ellipsvormig, met haar lengte-as loodrecht op deze, binnen welke olecranon en epicondylus humeri zijn gelegen.

Het 9de dermatoom.

Op 5 Dec. 1902, worden bij een stevigen grijzen keeshond gemerkt hond IX, door een soortgelijke operatie als straks is genoemd, *rechts* de 5e, 6e, 7e, 8e, 10e, 11e, 12e, 13e wortelparen doorsneden. *Links* is het 9de doorsneden. De autopsie op 9 December bevestigt, dat het voorgenomene is verricht. Op 5 September 1902 wordt bij een stevige bruine teef, gemerkt hond I, *rechts* de 8e en 9e, *links* de 9de wortel doorsneden. Ook dit is door de autopsie gecontroleerd.

Reproductie op verkleinde schaal van de photo's en van het op één vel samengevoegde resultaat der twee experimenten voor zoover zij het 9de dermatoom raken, geeft fig. III (fig. 1, fig. 2, en fig. 5 rechts van hond IX, fig. 3, fig. 4 en fig. 5 links van hond I).

Fig. III 9e wortel

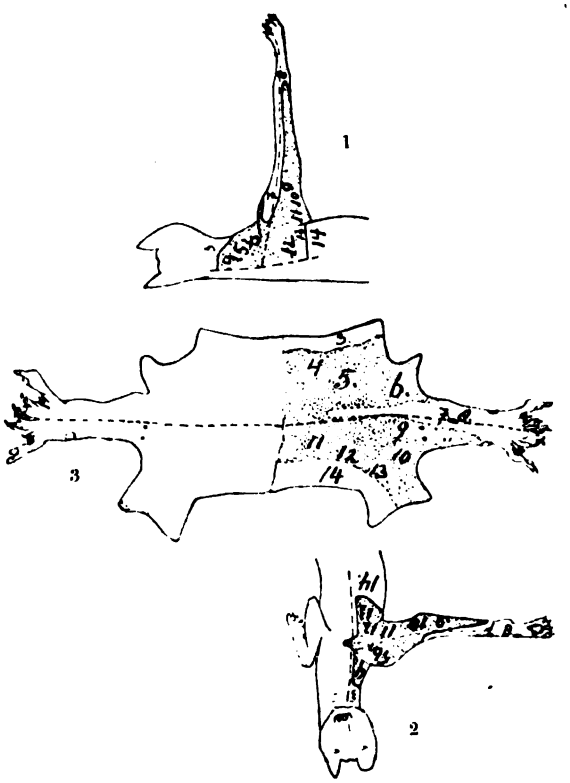


Hond IX. 9e wortel rechts geïsoleerd door doorsnijding van de 5e, 6e, 7e, 8e, 10e, 11e, 12e en 13e wortels, links doorsneden.

Rechts (hond IX) wordt de voelende zone omsloten door een grooten gevoelloozen band, die zich aan den rug van den 4den tot den 12den wervel uitbreidt, aan den buik van 5 cM. beneden het manubrium sterni tot aan het midden van den hals doorloopt. Haar caudale grenslijn wendt zich in een naar voren convexen boog eerst de punt van het schouderblad kruisend, dan de plica axillaris posterior volgend, naar de buiklijn.

De beschrijving van de grenslijn der voelende zone kan men op den m. triceps beginnen (zie fig. III, 2). Zij wendt zich van daar op de ventrale zijde der extremiteit naar den sulcus bicipitalis medialis tot aan het begin van den oksel, slaat dan terug, loopt caudaal van den epicondylus medialis humeri, overschrijdt op den voorpoot het dik der buigspieren en bereikt langs den ulnairen zoolrand, den rug der hand tusschen 2den en 3den vinger. Dan loopt zij tusschen zool en rug der vingers terug, (de zoolen van den 3den en 4den vinger voelen wel, de ruggen niet), gaat tusschen 4den en 5den vinger op den handrug, stijgt recht omhoog over de strekspieren van hand en vingers, tusschen olecranon en epicondylus humeri lateralis, naar den tricepspees, dien zij kruist. Op den buik van den m. triceps ontmoet zij dan haar beginpunt (zie fig. III, 1).

Fig. IV. 8e en 7e wortel.



Hond VIII. De 7e en 8e wortel rechts geïsoleerd door doorsnijding van 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13. Links is 8 doorsneden.

Links (hond I) vindt men twee gevoellooze vlekken. Een heel klein vlekje tegen de ventrale middellijn ter hoogte van de aanhechting der 2de rib. De andere, elliptisch, met de lengte-as in die der voorpoot wordt begrensd door een lijn, welke begonnen hoog in den oksel, in de richting van het olecranon loopt, en dit vrijlatend, oversteekt op de dorsale vlakte der extremiteit. Zij loopt over de pezen der strekspieren van de hand en vingers tot 1 c.M. vóór de voorzool, keert dan op de ventrale vlakte terug, kruist er de buigspieren, en craniaal van den epicondylus humeri medialis de plica cubiti overschrijdend, wendt zij zich over den m. biceps. Deze spier kruisend bereikt zij caudaal afwijkend haar begin hoog in den oksel.

Het 8ste + het 7de dermatoom.

Op 10 October 1902 worden bij een kleine zwarte teef, gemerkt hond VIII, *rechts* doorsneden de 4e, 5e, 6e, 9e, 10e, 11e en 12e wortelparen. *Links* wordt het achtste paar doorsneden. De sectie op 13 October verifieert het. De reproductie van het gevondene is in fig. IV. *Rechts* is een voelende zone, gevat in een grooten doorloopenden gevoelloozen band, die aan den rug van den 3den tot den 13den wervel gaat. Aan den buik staat hij van 5 c.M. boven 't manubrium tot 8 c.M. daar beneden. Ongeveer tusschen 2de en 3de rib overschrijdt zijn ventrale grenslijn de ventrale middellijn naar *links*. De grenslijn der voelende zone begint 1 c.M. caudaul van 't acromion, loopt rechtstreeks naar den epicondyclus humeri lateralis, en met de ulna mede tot aan de voorzool (zie fig. IV, 1 en 3) wendt zich dan plotseling om, streeft naar de ventrale vlakte der extremiteit, die zij halverwege den voorpoot bereikt, kruist haar schuin door den elleboog, bereikt opnieuw de dorsale zijde op den bovenarm, en zoekt beneden het acromion haar beginpunt op. *Links* is, behoudens een klein gevoelloos buikvlekje geen gevoelloosheid op den poot te vinden.

Het 9e + het 10e dermatoom.

Op 22 Sept. 1902 wordt bij een donkere reu, gemerkt hond V, doorsneden, *rechts* het 4e, 5e, 6e, 7e, 8e, 11e, 12e, 13e en 14e wortelpaar. *Links* wordt het 10e doorsneden. De autopsie op 28 September daaraan volgend, verifieert het verrichte. De reproductie der resultaten geeft fig. V.

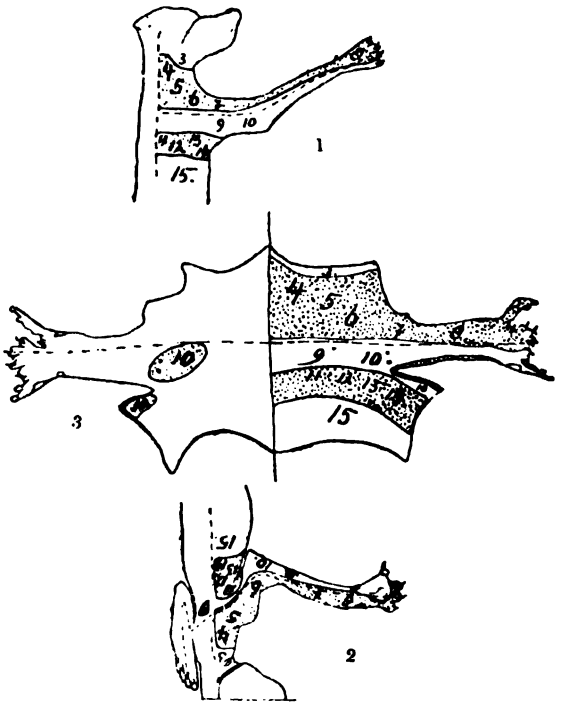
Rechts omvatten twee gevoellooze banden een gevoelig veld. De craniale begrenzing van den cranialen band loopt van den 3den wervel naar de ventrale middellijn 4 cM. boven het sternum. De caudale grenslijn van den caudalen band loopt van den 13den wervel bijna loodrecht op de lengte-as van het dier naar de ventrale middellijn.

De craniale grenslijn der voelende zone verlaat de dorsale middellijn bij den 8sten wervel, loopt recht naar den epicondylus lateralis humeri, de spina scapulae 3 cM. beneden het acromion kruisend, volgt op de dorsale vlakte van den benedenarm de gleuf tusschen radius en ulna en gaat over den metacarpus van den pink heen, tusschen dezen en den 4den vinger naar de zool. Dan kruist zij de zool in craniale richting, zoodanig dat de vingerzolen behalve de 4de en 5de ongevoelig zijn, omschrijft de carpale zool en kruist wederom den voet naar de radiale zijde, loopt weder omhoog eerst in de richting van den epicondylus humeri medialis, buigt dan in de richting der plica axillaris ventralis, die zij bijna bereikt, af, en bereikt, loodrecht op de ventrale middellijn gericht, deze ter hoogte van de tweede rib.

De caudale grenslijn verlaat den rug bij den 10den wervel en loopt loodrecht op de lengte-as, kruist de spina scapulae en loopt evenwijdig aan de plica axillaris craniaalwaarts tot vlak bij de craniale grens. Tusschen beide blijft een zeer smalle voelende zone. Dan buigt zij caudaalwaarts en bereikt de ventrale middellijn bij de derde rib.

Links zijn twee gevoellooze vlekken. Een, tegenover de 2de en 3de rib aan de ventrale middellijn. Een elliptisch, bijna geheel gelijk als die bij hond IV.

Fig. V. 9e en 10e wortel.



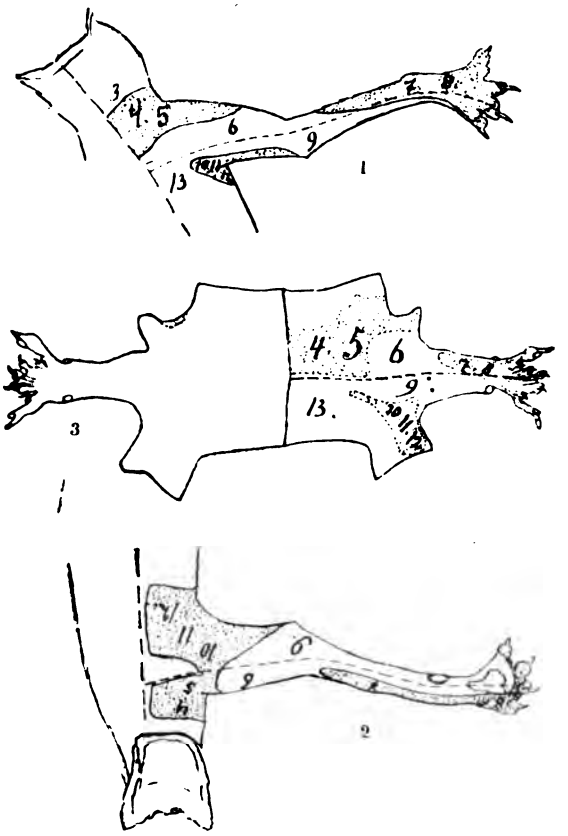
Hond V. 9e en 10e wortel geïsoleerd door doorsnijding *rechts* van 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, *links* is 10 doorsneden.

Het 9e + het 6e dermatoom.

Bij een hond, gemerkt hond XII, worden op 2 April 1903, de 4e, 5e, 7e, 8e, 10e, 11e, 12e wortelparen doorsneden. De op 8 April verrichte autopsie bevestigt, dat dit is geschied. De reproductie der resultaten vindt men in fig. VI.

Rechts begint bij den 3den wervel een craniale grenslijn voor een gevoelloozen band, die eerst loodrecht op de dorsale middellijn plotseling craniaalwaarts afwijkt (zie fig. VI, 1 en 3) en op 4 c.M. boven het manubrium de ventrale lijn nadert. Zij buigt zich dan evenwijdig aan deze af, tot voorbij het manubrium, stijgt dan steil omhoog in de richting van den epicondylus humerus medialis en buigt terug om caudaalwaarts onder de 2e rib het borstbeen weder te bereiken. (Het vel is hier niet geheel in overeen-

Fig. VI. 6e en 9e wortel.



Hond XII. 6e en 9e wortel geïsoleerd door doorsnijding van 4, 5, 7, 8, 10, 11 en 12.

stemming met de photo 2, daar deze op 5 April genomen is. Op 7 April was een smalle band gekomen verbindende de brug tusschen voelenden buikdriehoek en de voelende strook op de extremiteit). De lijn loopt dan langs het sternum naar beneden, tot voorbij de 4e rib, wendt zich weer omhoog en craniaal gebogen eindigt zij ongeveer tegen het einde der spina scapulae in een punt. Een caudaal ongevoelig dorsaal stuk is er niet.

Ter hoogte van de scapula punt, buigt zich de lijn terug op de dorsale vlakte van den bovenarm, recht in de richting van het olecranon, 2 c.M. daarvoor slaat zij op de ventrale vlakte van den bovenarm om en loopt, die vlakte kruisend naar den buik terug. Een smalle zone (op het vel gaat zij dan in de caudale grenslijn van den voelenden buik-driehoek over) scheidt haar van den voelenden buik-driehoek. Boven dezen keert zij dorsaalwaarts om en stevent, als zij op het midden van den bovenarm de dorsale vlakte weder bereikt, dan recht op den rug aan, welken zij bij den 6den wervel bereikt.

Bovendien is er een gevoellooze plek op het onderbeen.

Deze begint even onder den epicondylus humeri lateralis, kruist de rugzijde der voorpoot in de lengte, ook de hand en gaat langs de ulnaire zijde

van den pink over op de zool, kruist langs de vingerzolen die ongevoelig zijn en gaat voor de zool van den 4den vinger rechthoekig omgebogen, recht omhoog naar de epicondylus lateralis toe.

Deze experimenten laten eenige gevolgtrekkingen toe.

1°. De aan de extremiteit caudaal grenzende dermatomen bepaaldelijk het 10de en 11de worden met hun caudale gedeelten over de lager gelegene heen gedrongen.

Reeds vroeger merkten wij op, dat craniaal van het 15de dermatoom, doorsnijding van minstens drie naast elkander gelegen wortels noodig is, om gevoellooze rugvlekken te vinden. Eerst doorsnijding van 4 wortels roept daar een doorloopenden gevoelloozen band in het leven. Dit wijkt af van het aan den romp gevondene, waar, voor hetzelfde doel, de doorsnijding van twee, resp. van drie wortels, voldoende is.

Dit feit wordt hier bevestigd. De doorsnijding van den 12den, 13den en 14den wortel (fig. I) of van den 11den, 12den en 13den wortel (fig. II), veroorzaakt gevoellooze rugvlekken en buikvlekken, geen continue banden, die van den 10den, 11den en 12den (fig. VI) zelfs geen rugvlek meer, ofschoon het 10de, 11de en 12de dermatoom ieder een isoleerbaar rugstuk bezitten.

De beteekenis van dit feit is duidelijk. De in caudale richting uitgroeiende extremiteit, dringt de caudale grenzen van het 10de en 11de dermatoom caudaalwaarts. In het laterale gedeelte overschrijdt het 10de het 14de, het 11de het 15de dermatoom. De rugstukken van het 10de, 11de en 12de dermatoom liggen zoo dicht bijeen of opeen, dat de ongedeerde 6de, 9de en 13de te zamen in staat zijn het gevoel langs den rug op zich te nemen. De ventrale stukken worden ter hoogte van de tweede rib tegen het sternum aan op elkaar gedrongen.

2°. De opeengedrongen ventrale en dorsale stukken worden hoe langer, hoe kleiner en onbeteekenender. Slechts de laterale stukken schuiven op de extremiteit.

Bij de isoleering van het 11de dermatoom (fig. I, 5) blijkt, dat de craniale afdeeling van het laterale stuk uitgetrokken wordt op de extremiteit. Tegelijkertijd verplaatst zich zijn cranio-caudale as, die, op den romp evenwijdig aan die der ventrale en dorsale stukken, er hier een scherpen, resp. stompen hoek mêe maakt. Op de grens tusschen het laterale en het ventrale stuk heeft een tamelijk diepe inkerving van het dermatoom plaats.

Bij de isoleering van het 10de dermatoom (fig. II, 4) is de uitrekking van het craniale laterale stuk nog sterker, het richtingsverschil tusschen de cranio-caudale assen van de laterale en ventrale stukken zoo groot, dat zij reeds bijna loodrecht op elkander staan. De inker-

ving is hier zoo diep, dat het laterale van het ventrale stuk afgescheurd, en het dermatoom in tweeën gesplitst schijnt. Schijnt, want dit isolatie-product van het 10de dermatoom is vermoedelijk een caricatuur. Immers wordt het met het 9de (fig. V) of met het 6de gezamenlijk geïsoleerd (fig. VI, 3) dan verbindt een smalle voelende zone de ventrale met de laterale vlek.

Dit staat echter vast. Alleen het laterale stuk, niet het ventrale stuk van het 10de dermatoom gaat op de extremiteit.

Iets dergelijks vindt met de dorsale stukken van het 10de en 11de dermatoom plaats. Ook hier een inkerving maar een minder diepe op de grens van de laterale stukken aan hun cranialen kant.

Maar er is een groot verschil tusschen de ventrale en de dorsale inkervingen. De waaiervormige uitspreiding der verplaatste craniocaudale assen der laterale stukken, maakt het noodzakelijk, dat er aan den ventralen kant, tusschen twee assen naast de inkerving een huidveld op het caudale deel der extremiteit overblijft, dat slechts door één dermatoom voorzien wordt. Dit is naast de dorsale inkerving het geval niet.

Dit blijkt als de 11de of 10de wortel doorsneden worden. Er ontstaan steeds twee gevoellooze vlekken, een kleine buikvlek, ons aan den romp veel grooter bekend en een vlek op de caudale afdeeling der extremiteit, waar de laterale stukken van het 12de en 10de het 11de dermatoom, of van het 11de en 9de het 10de niet meer bedekken (zie fig. I en II linker afdeeling).

Ook de doorsnijding van den 9den wortel (zie fig. III links) geeft die twee vlekken, die van den 8sten geeft geen laterale gevoellooze vlek meer, hoogstens een zeer klein buikvlekje.

De isolatie van het 9de dermatoom (zie fig III rechts), leert, dat hierop de uitrekking zeer sterk heeft ingewerkt. Noch aan den buik, noch aan den rug hangt het meer met de romp-middellijnen te zamen, puntvormige uitloopers toonen slechts de richting van dien samenhang aan. Maar dit bewijst niet, dat dit voelende veld het geheele dermatoom is. Slechts het laterale stuk is daar geisoleerd. Dorsale en ventrale stukken zijn onbeteekende kleine stukjes geworden met minimale, snel onder den drempel vallende gevoelswaarde. Isolatie van het 9de samen met het 10de dermatoom (zie fig. V) doet echter een zeer groot rugstuk ontstaan, en de doorsnijding van den 9den wortel geeft nog altijd een zeer klein buikvlekje.

Waarschijnlijker is het dus, dat evenals het 10de ook het 9de dermatoom alleen het laterale stuk op de caudale helft der extremiteit zendt, terwijl het nog een zeer klein buikvlekje (door doorsnijding aantoonbaar) misschien zelfs nog een onbeteekenend rugvlekje (door

isolatie met een der naastliggende, het 10de of het 6de te vinden) bezit, dan dat het in zijn geheel op de extremiteit gaat.

Maar ook de 7de en 8ste dermatomen, die het ruggestuk geheel hebben verloren (zie fig. IV rechts) zenden er alleen hun laterale stukken heen. Zelfs is als aan de eene zijde de buik geheel gevoelloos is gemaakt, doorsnijding van den 8sten wortel der andere zijde in staat een kleine uitbochting over de ventrale middellijn heen te weeg te brengen. Maar het 7de en 8ste bedekken elkander volkomen. Een laterale gevoellooze zone op de hand wordt bij doorsnijding van den 8sten niet waargenomen.

Kortom, alleen de laterale stukken der dermatomen beheerschen de innervatie der extremiteit. Ventrale en dorsale stukken worden geleidelijk kleiner en gaan ten slotte (voor het 7de en 8ste) geheel of nagenoeg geheel te niet.

Het is dus op eenvoudige wijze te overzien hoe de extremiteit zich van de laterale stukken van de dermatomen voorziet. Een in caudale richting uitgroeiende kegel der extremiteit, een laterale vorming, vindt de dicht opeengelegen laterale stukken (minstens 4) der dermatomen voor zich en drijft ze voor zich uit. Zij stulpt het 7e en 8ste voor zich uit, die op den top blijven gelegen, voor het grootste deel elkander bedekkend (vergelijk fig. III en fig. VI). Dit kan echter niet zonder groote rekking van het 9de vooral, en van het 6de in mindere mate. Als eerste schutbladen eener opengebroken knop, aan wier top het 7de en 8ste zijn gelegen, blijft dus het 9de caudaal, het 6de craniaal gelegen (zie fig. VI rechts). Als basale schutbladen blijven caudaal het 10de en craniaal het 5de dermatoom aan dien knop staan.

De geheel andere invloed, die de craniale dermatomen door de caudaal uitgroeiende extremiteit ondergaan, zal afzonderlijk worden besproken, maar de laterale stukken alleen gaan op de extremiteit. Noch Sherrington's voorstelling die de dermatomen in hun geheel op de extremiteiten laat gaan, noch de o. i. gelukkigere van Bolk, die hun latero-ventrale stukken (de 7de en 8ste in hun geheel) rondom een aslijn, als de schakels van een keten laat rondschuiven, bevredigen ons volkomen, al zijn onze grondgedachten ook dezelfde en aan hen ontleend.

Voorloopig aan een mechanische voorstelling vasthoudend, zien wij in de rangschikking der dermatomen op de extremiteit, het gevolg van de uitrekking der laterale stukken, door een op het midden van het 7de en 8ste aangrijpende, van binnen naar buiten, in caudale richting werkende rekking. Het schijnt ons niet onmo-

gelijk, dat de anatomie door al of niet-verdediging eener homologie tusschen de huidtakken der laterale takken der intercostale zenuwen en die der zenuwen der armvlecht, onze voorstelling bevestigt of ontkent.

Scheikunde. — De Heer FRANCHIMONT biedt voor de Boekerij der Akademie aan de dissertatie van den Heer F. M. JAEGER, getiteld: *„Kristallografische en moleculaire symmetrie van plaatsings-isomere benzolderivaten"* en doet deze aanbieding van een korte toelichting vergezeld gaan.

Nadat in 't begin der voorgaande eeuw MITSCHERLICH de isomorphie had ontdekt en LAURENT eenige jaren later op zekere vorm-analogieën bij aromatische substitutie-producten had gewezen volgden in 1870 de meesterlijke onderzoekingen van GROTH over de morphotropie. Uit dit alles kon men reeds vermoeden dat, evenals alle chemische en physische eigenschappen der organische verbindingen niet alleen van de samenstelling maar ook van de chemische structuur, in den ruimsten zin, afhangen, dit ook 't geval zou zijn voor den kristalvorm. Dat echter de betrekking tusschen vorm en structuur niet zeer eenvoudig kan zijn en alleen bij zeer nauwkeurig onderzoek van doelmatig gekozen serieën van objecten kans heeft ontdekt te worden, is door den Heer JAEGER ingezien en hij rechtvaardigt de keuze der zes isomere tribroomtoluolen voor zijn onderzoek, door hun hoog moleculgewicht, door het geringe verschil in chemische eigenschappen, zoodat hoofdzakelijk alleen de relatieve plaats der atoomgroepen in het molecuul een verschil teweegbrengt, en doordat het aantal isomeren niet te klein is.

De Heer JAEGER heeft deze stoffen, die slechts als fijne naaldjes bekend waren, in meetbaren vorm gebracht, en bij nauwkeurige bepaling daarvan bleek dat er vier tot het monokline systeem behooren, één tot het rhombische en één tot het tetragonale. De twee laatste zijn die met den vicinalen stand der drie broomatomen. Van de vier eerstgenoemde zijn er twee die eene aan identiteit grenzende isomorphie vertoonen en mengkristallen in alle verhoudingen kunnen vormen.

De dichtheid van de vier monokline verschilt onderling niet veel, die van het rhombische isomeer echter is kleiner en nog geringer is die van het tetragonale, zoodat met hooger symmetrie van den vorm geringer dichtheid gepaard gaat.

Hij bepaalde voorts de vijftien mogelijke smeltlijnen der binaire

mengsels van de zes isomeren en kreeg ook daarbij hoogst merkwaardige resultaten, op enkele waarvan reeds door den Heer VAN LAAR, in eene mededeeling opgenomen in het voorgaande zittingsverslag, is gewezen.

Uit de aan identiteit grenzende isomorphie der twee monokline verbindingen mag men wel besluiten tot eene groote overeenkomst in structuur hunner chemische moleculen, ofschoon deze, zonder meer, niet in onze chemische formules wordt uitgedrukt; zij zijn n.l. de verbindingen 1. 2. 3. 5. en 1. 2. 4. 6. als CH_3 op 1 staat. Deze overeenkomst komt echter te voorschijn als men de analogie, in zekeren zin, tusschen de groep CH_3 en een Br-atoom, die in tal van gevallen geconstateerd is en tot eene overeenkomst in ruimtelijken zin, in uitgebreidheid als men wil, teruggebracht wordt, in 't oog houdt. Eene overeenkomst, waarop door GROTH reeds in 1870 werd gewezen en die sedert door vele chemici is waargenomen b.v. in gevallen van zoogenaamde sterische hindernis.

De door den Heer JAEGER gevonden betrekkingen tusschen chemische en kristallographische symmetrie hebben een aantal vragen doen ontstaan aan wier oplossing hij nu bezig is, b.v. of de isomorphie der twee monokline tribroomtoluolen bij substitutie van de overige *H*-atomen door zwak morphotropische groepen, zooals NO_2, behouden blijft.

Hieromtrent deelde hij mij onlangs mede dat beiden een dinitroderivaat leveren met verschillend smeltpunt, en dat niet alleen de isomorphie volkomen behouden blijft maar zelfs de typische tweelingsvorming van het eene bij bepaalde oplosmiddelen op precies dezelfde wijze plaats heeft als bij het andere, zoodat men meent dezelfde stoffen voor zich te hebben.

Sterrenkunde. — De heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUIJZEN biedt aan: „*Onderzoek omtrent de fouten der maanstafels van* HANSEN—NEWCOMB *in de jaren* 1895—1902." 2e Mededeeling. 2e Gedeelte.

19. Bij het voorafgaande was niet in aanmerking genomen de correctie welke de naar HANSEN aangenomen waarde voor de helling der ecliptica nog kan behoeven. Evenmin was acht geslagen op met de declinatie zelve verloopende fouten in de gebruikte uitkomsten der declinatiewaarnemingen.

Het laatste zou een speciaal onderzoek dier waarnemingen gevorderd hebben, dat niet in mijne bedoeling kon liggen, en omtrent het eerste punt scheen mij te weinig zekerheid te bestaan. Wel geeft

de door NEWCOMB ten slotte aangenomen eclipticaal-helling [1]) voor de tweede helft der 19de eeuw waarden die 0".2 tot 0".3 grooter zijn dan die volgens HANSEN, doch de waarde die hij direct uit de zonswaarnemingen alleen afleidde [2]) komt juist voor dat tijdvak nagenoeg met HANSEN overeen.

Men heeft nl.:

	1860	1900
	23°27'	23°27'
HANSEN	26".74	8".03
NEWCOMB	27 .00	8 .26
NEWCOMB Zonsw.	26 .81	7 .97

Intusschen doet eene nadere overweging zien dat het er niet zoo zeer op aan komt de absoluut meest juiste waarde voor de helling der ecliptica te gebruiken, doch dat men het best doet telkens die waarde aan te nemen, welke volgt uit de zonswaarnemingen die in den zelfden tijd en met het zelfde instrument als de gebruikte waarnemingen der maan verricht en tevens op dezelfde wijze herleid zijn. Het is toch gemakkelijk in te zien dat door zoo te handelen tevens voor een groot deel de fouten in refractie, buiging van het instrument enz. geëlimineerd worden. Wel zullen dan nog sommige systematische waarnemingsfouten, met name die welke afhangen van het verschil tusschen de omstandigheden bij de waarneming van zon en maan, onverminderd in de uitkomsten overgaan, maar ik meen toch dat de voorgestelde handelwijze de beste is die men volgen kan, wanneer geene uitvoerige onderzoekingen omtrent de fouten der waarnemingen kunnen voorafgaan. In ieder geval verkrijgt men zoo eenig inzicht in den invloed die de voor de reductie-elementen der declinatiewaarnemingen aangenomen waarden op de voor het baanvlak der maan afgeleide elementen uitoefenen.

20. Voor de door NEWCOMB en door mij bewerkte tijdvakken moesten dus nu bijeengesteld worden de correcties aan de helling der ecliptica, welke onmiddellijk uit de in de jaarboeken medegedeelde waarnemingen te Greenwich en Washington volgen.

Voor Greenwich kon ik de in de *Greenwich observations* voor ieder jaar medegedeelde uitkomsten gebruiken en daaruit telkens de correctie aan de HANSEN'sche waarde afleiden. De waarden voor 1895—1902 vereenigde ik dan tot één middental, doch het tijdvak door NEWCOMB bewerkt splitste ik in tweeën: 1862—67 en 1868—74,

[1]) S. NEWCOMB. Astronomical Constants p. 196.
[2]) Ibid. p. 40.

daar met het jaar 1868 de refractieconstante naar STONE in gebruik was gekomen die ongeveer 0.5% kleiner is dan die naar BESSEL. Wel zijn er ook nog verschillen tusschen de voor de verschillende jaren aangenomen buigingswaarden, met name tusschen die vóór en na de doorboring van den kubus in den herfst van 1865, doch deze worden wederom voor een groot deel gecompenseerd door de verschillende waarden welke voor de zoogenaamde $R-D$ correctie gebruikt zijn, en het scheen mij daarom het best niet nog verder in kleinere tijdvakken te splitsen. Op deze wijze vond ik:

Greenwich	$\delta\varepsilon$ HANSEN
1862—1867	+ 0".41
1868—1874	— 0 .22
1895—1902	+ 0 .31

Voor Washington kon ik alleen gebruik maken van de door NEWCOMB in zijne *Astronomical Constants* p. 31 medegedeelde waarden. Ik onderstelde dat de waarden daar gegeven voor $\delta'\varepsilon$, als ik daarvan de herleiding tot de „Pulkowa refractie" weder aftrok, zouden overeenkomen met die welke onmiddellijk uit de uitkomsten in de *Washington observations* moeten volgen [1]). Op deze wijze vond ik:

Washington	$\delta\varepsilon$ HANSEN
1862—1874	— 0".02.

De correcties welke moeten aangebracht worden aan de ecliptica-helling volgens HANSEN worden dus:

1862—1867	$\delta\varepsilon =$ + 0".20
1868—1874	— 0 .12
1895—1902	+ 0 .31

De uitkomsten van FRANZ laten zich niet op deze wijze verbeteren. Ik nam daarvoor aan naar de definitieve formule van NEWCOMB $\delta\varepsilon = +\ 0''.24$.

Men kan nu onmiddellijk den invloed dezer correcties op de uit de waarnemingen afgeleide coëfficienten van $\sin u$ en $\cos u$ bepalen. Men heeft nl. voldoende benaderd:

$$d\,\delta = \cos\varepsilon \sec\delta \sin l\, d\,\varepsilon = 0.96 \sin l\, d\,\varepsilon$$
$$= 0.96\,(\cos\theta \sin u + \sin\theta \cos u)\, d\,\varepsilon$$

en de correcties welke aan de coëfficienten b en c moeten aangebracht worden zijn dus resp. $+\ 0.96 \cos\theta\, d\,\varepsilon$ en $+\ 0.96 \sin\theta\, d\,\varepsilon$.

De verbeterde waarden van b en c worden dan:

[1]) Uit de korte mededeeling in de *Astr. Const.* kon ik dit niet met zekerheid opmaken, terwijl, zooals bekend is, eene uitvoerige bekendmaking dezer belangrijke onderzoekingen door de omstandigheden verijdeld is.

	b	c
1862—64	+0″54	+0″44
1865—66	+0.08	+0.54
1867—68	—0.04	+0.25
1869—70	+0.54	+0.52
1871—72	—0.45	—0.48
1873—74	—0.72	+0.33
1892	—0.27	+0.90
1895	—0.47	+0.74
1896	+0.08	+0.96
1897	+0.12	+0.87
1898	+0.24	+1.60
1899	+0.78	+0.72
1900	+0.35	+0.61
1901	+0.34	+0.47
1902	+0.52	+0.63

Vergelijkt men nu de waarden van b onderling, dan blijkt de daarin te voren mogelijk geachte periodiciteit veel minder duidelijk te zijn geworden, terwijl het voorafgaande tevens er op wijst dat ook de verbeterde waarden van b en c nog wel niet vrij zullen zijn van systematische fouten en zij met name nog den invloed zullen bevatten van eventueele fouten in de maansparallaxe naar HANSEN. Voorloopig is er dus geen voldoende reden om in de helling en de lengte der knoop nog onbekende ongelijkheden aan te nemen.

De gemiddelde uitkomsten voor beide elementen worden dan:

	δi	$\delta \theta$	Gew.
1868	—0″08	+ 3″7	3
1892	+0.28	+10.5	4
1899	—0.25	+ 9.2	3
Gemidd. 1885	—0″.10	+7″.0	

Daaruit volgt:

Corr. honderdjarige bew. der knoop $+ 13''$

$\delta\theta$ 1900 . . . . . $+ 9''.0$

Neemt men voor de constante der maansparallaxe, in plaats van de waarde van HANSEN, die van NEWCOMB aan, welke $0''.41$ grooter is, dan wordt de correspondeerende verandering in de $\Delta\delta$ nagenoeg: $-0''.31 + 0''.10 \sin l$, dus die in de b en c resp.: $+ 0''.10 \cos\theta$ en $+ 0''.10 \sin\theta$. De 3 middentallen voor δi worden dan: $-0''.05$, $+0''.21$ en $-0''.26$, die voor $\delta\theta$: $+ 4''.0$, $+ 11''.3$ en $+ 8''.4$.

De einduitkomsten veranderen zeer weinig. Zij worden nu:

δi		$-0''.10$
$\delta\theta$	1885	$+6.9$
	1900	$+8.9$

Scheikunde. — De heer HOLLEMAN doet, mede namens den heer G. L. VOERMAN, eene mededeeling over: „*Een quantitatief onderzoek betreffende de spanningstheorie van* BAEYER".

De spanningstheorie van BAEYER geeft van talrijke verschijnselen in de organische chemie eene verklaring, die echter bijna uitsluitend van qualitatieven aard is. De voorkeur voor het vormen van cyclische verbindingen met 5 en de onbestendigheid van ringsystemen met een grooter of geringer aantal atomen, zooals genoemde theorie verlangt, zijn in vele gevallen geconstateerd. Intusschen is die „voorkeur" en die „onbestendigheid", voor zooverre mij bekend, nooit onder cijfers gebracht. En zoolang dit niet het geval is blijven zulke uitdrukkingen vaag, daar men dan geen maat bezit waarmede de voorkeur voor ringbinding met 5 atomen boven die met een ander aantal te meten is, en evenmin de bestendigheid van de eene verbinding in vergelijking met die van eene andere tegen elkander kan opwegen. Ik droeg daarom aan den heer VOERMAN op om voor eene enkele klasse van ringsystemen hunne relatieve stabiliteit quantitatief te onderzoeken, en wel voor de anhydrieden van de tweebasische zuren der normale verzadigde reeks. Deze worden door water weder in de tweebasische zuren overgevoerd. Naarmate de spanning in den ring dier anhydrieden grooter is zullen zij gemakkelijker water moeten opnemen, daar de ring zich dan opent en de valenties hunne normale positie kunnen hernemen. De snelheid waarmede deze anhydrieden in de overeenkomstige zuren overgaan mag dus als maat van de spanning in den ring beschouwd worden.

De heer VOERMAN heeft zich nu vooreerst bezig gehouden met de bereiding dezer anhydrieden, heeft hen vervolgens in veel water

gebracht en de snelheid van hunnen overgang in zuren bepaald.

De anhydrieden die onderzocht werden, waren die van barnsteenzuur (C_4), glutaarzuur (C_5), adipinezuur (C_6), pimelinezuur (C_7), kurkzuur (C_8), azelainezuur (C_9) en sebacinezuur (C_{10}). Vele dezer zuren zijn moeielijk toegankelijk; de heer VOERMAN is er in geslaagd hunne bereidingswijzen niet onbelangrijk te verbeteren, waaromtrent naar de uitvoeriger mededeeling wordt verwezen, die weldra van zijn onderzoek in het Recueil zal verschijnen.

Wat de bepaling der snelheid betreft, waarmede deze anhydrieden, in water gebracht, in zuren overgaan, hiervoor was noodig om op ieder oogenblik de hoeveelheid zuur te kunnen bepalen, die reeds was gevormd. Dit geschiedde door meting van het electrisch geleidingsvermogen der oplossing, waarbij werd aangenomen dat de oplossing van het anhydried den stroom niet geleidt. Deze onderstelling is vooreerst gerechtvaardigd door de waarneming dat het geleidingsvermogen der anhydriedoplossing des te kleiner is, naarmate het sneller na hare bereiding gemeten wordt; ten tweede daardoor, dat de zuuranhydrieden niet tot de klasse der electrolyten behooren. Om uit het geleidingsvermogen der oplossing hare concentratie aan zuur af te leiden is enkel noodig om bij de gebruikte temperatuur deze grootheid voor de zuren in quaestie te meten over het concentratie-interval, dat voor deze proeven in aanmerking komt. De heer VOERMAN deed deze metingen, waarbij hij meestal de zuren gebruikte, die uit zijne anhydrieden met water werden teruggekregen, teneinde onder geheel gelijke omstandigheden als bij zijne snelheidsmetingen te werken. Zooals overigens niet anders te verwachten was, leverde de bepaling van het geleidingsvermogen der zuren, direct in water gebracht, of uit hunne anhydrieden teruggekregen, dezelfde waarden daarvoor op.

Daar na volledige omzetting van het anhydried de concentratie van het zuur bij de snelheidsmetingen niet hooger dan $^1/_{32}$ n. was, mag de hoeveelheid water constant gesteld worden, zoodat de omzetting door de vergelijking voor monomoleculaire reacties kan worden voorgesteld. Inderdaad leverde deze voor de constante, daarin voorkomende, bruikbare waarden op.

Het is den heer VOERMAN, bij 25° werkende, echter enkel voor de anhydrieden van barnsteenzuur en glutaarzuur gelukt de waarden van $K = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{C_1}{C_2}$ met voldoende zekerheid te bepalen (t in minuten, C = gr. mol. per L.). Hij vond hiervoor de waarden 0.1683, resp. 0.1708, zoodat inderdaad de vijfring iets stabieler dan de zesring is. Bij de hoogere anhydrieden deed zich nl. eene eigenaardigheid voor,

die de metingen van nauwkeurigen aard verijdelde. Deze bestond nl. in hunne geringe oplosbaarheid in water. Steeds werd bij hunne oplossing eene toename van het electrisch geleidingsvermogen met den tijd waargenomen, zoodat zij zich wel als zoodanig oplossen en eerst daarna in zuur overgaan; doch deze toename was te gering om er de snelheidsconstante uit te berekenen. Zeer opvallend is, dat zij eenerzijds met water kunnen gekookt worden, waarbij zij tot oliedruppels smelten en dan slechts langzaam in zuur overgaan, terwijl zij anderzijds in vasten toestand zoo sterk waterdamp aantrekken, dat zij slechts kort in de gewone vochtige dampkringslucht onveranderd blijven. Misschien is dit daaraan toe te schrijven, dat water in vloeibaren toestand grootendeels uit polymere moleculen bestaat, in dampvorm daarentegen uit normale. Glutaar- en barnsteenzuuranhydried vertoonen deze bijzonderheid niet.

Maar ook in een ander opzicht wijken deze hoogere anhydrieden van de twee zooeven genoemde nog af, nl. in hunne moleculaire grootte. In aceton als oplosmiddel vertoonen zij zich bij kookpuntsverhooging sterk gepolymeriseerd, barnsteen- en glutaarzuuranhydried daarentegen normaal. Hiermede zal vermoedelijk hunne moeilijke oplosbaarheid in water samenhangen.

Groningen, Lab. d. Univ. Nov. 1903.

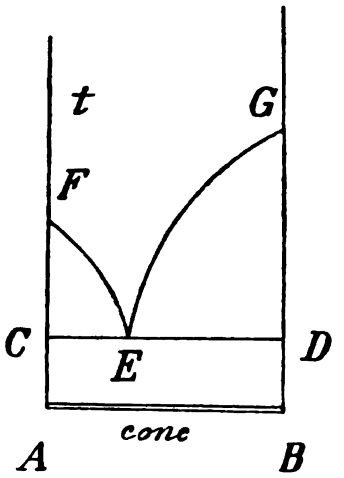
Scheikunde. — De heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan over: „*De sublimatielijnen van binaire mengsels*".

Uit de beschouwing van de p, t, x-voorstelling der evenwichten voor vaste, vloeibare en gasvormige phasen van binaire mengsels, voor korten tijd [1]) door mij gegeven, laat zich afleiden op welke wijze de verdamping der mengsels van twee *vaste* stoffen of omgekeerd hunne condensatie bij afkoeling van dampmengsels plaats vindt bij constanten druk door temperatuursverandering.

Men behoeft daartoe slechts eene t, x doorsnede voor constanten druk door die figuren te brengen op zoodanige hoogte, dat geene andere evenwichten optreden dan tusschen vast en damp of tusschen vast en vast. Dit is mogelijk zoolang men blijft beneden den druk van het quadrupelpunt, waar vast A, vast B, vloeistof en damp coëxisteeren.

Nevenstaande figuur geeft dan het algemeene karakter der door-

[1]) Verslag. Akad. Verg. Sept. 1902.



snede aan, waarin de vertikale as de temperatuur, de horizontale de concentraties der mengsels aangeeft.

F is dan de sublimatie-temperatuur der zuivere stof A, G voor zuiver B. Deze temperaturen worden volgens de lijnen FE en GE verlaagd totdat beneden het punt E totale condensatie van het dampmengsel intreedt tot vast A + vast B.

Omgekeerd begint bij de temperatuur der lijn CED de sublimatie en verdwijnt dan naar gelang der concentratie een der beide vaste stoffen, tenzij de samenstelling met E overeenkomt, in welk geval beide te gelijk sublimeeren.

Is een van beide overgebleven, dan vindt de verdere sublimatie plaats bij voortdurend stijgende temperatuur, totdat het punt der lijn FE of GE bereikt is, dat met de oorspronkelijke concentratie van het mengsel correspondeert.

De geheele figuur stemt geheel overeen met de stollings- of smeltfiguur voor binaire mengsels waarin slechts de beide komponenten als vaste phasen voorkomen, FE en GE met de smeltlijnen, E met het eutectisch punt.

De analogie gaat ook op voor de beginstukken der sublimatielijnen, voor welker richting eene soortgelijke formule als die voor de smeltpuntverlaging kan worden afgeleid.

Voor het evenwicht van een enkele vaste stof met haren damp geldt de betrekking

$$\frac{dlp}{dt} = \frac{Q}{2T^2}$$

voor de toename van den sublimatiedruk, wanneer Q de molekulaire verdampingswarmte der vaste stof voorstelt.

Nemen we nu voor een klein gedeelte deze lijn als recht en Q constant aan, dan zal bij vermindering van den druk van p met $\Delta p = 0.01\, p$ de sublimatietemperatuur verminderen met ΔT, waarvoor men vindt:

$$\Delta T \times \frac{Q}{2T^2} = \frac{\Delta p}{p} = 0.01$$

$$\Delta T = \frac{0.02\, T^2}{Q}$$

Voegt men nu aan den damp der vaste stof die bij $T - \Delta T$ een druk $p - 0.01\,p$ heeft, 1 °/₀ Mol. van den damp eener tweede stof toe, dan wordt daardoor de totaaldruk weder p, en is dus bij dien druk $T - \Delta T$ de sublimatietemperatuur der vaste stof met 1 °/₀ Mol. bijmengsel. Derhalve is ΔT ook de verlaging dier sublimatietemperatuur door 1 Mol. °/₀ bijmengsel.

De formule voor die verlaging stemt dus geheel met die voor de molekulaire smeltpuntverlaging overeen, mits men voor Q thans de mol. sublimatiewarmte neme.

De formule geldt evenzeer slechts voor uiterst geringe hoeveelheden bijmengsel, daar de veronderstelling, dat de p,t-lijn voor het evenwicht eener enkele vaste stof met haren damp, recht is, onjuist is.

Neemt men de kromming daarvan in aanmerking, dan volgt daaruit dat de sublimatielijnen voor elke vaste stof van het mengsel naar de x-as konkaaf zijn.

De sublimatielijn eener vaste stof loopt des te verder naar beneden voort, naarmate de toegevoegde stof zelve een lagere sublimatietempatuur bezit. Gebruikt men derhalve gassen als bijmengsels, dan zou theoretisch door voldoende overmaat daarvan elke vaste stof bij uiterst lage temperatuur te vervluchtigen zijn.

Van deze omstandigheid is dikwijls gebruik gemaakt bij de kunstmatige bereiding van mineralen door sublimatiemethoden, waarbij zoowel gassen als dampen ($NH_4\,Cl$) als 2e stof benuttigd werden.

Werken deze echter chemisch in op de andere, dan behooren de sublimatieverschijnselen tot systemen van drie of meer componenten.

De sublimatieverschijnselen kunnen ook met smeltverschijnselen gepaard gaan; zooals uit de beschouwing van andere doorsneden mijner ruimtefiguur kan worden afgeleid.

Aardkunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt, namens den Heer Eug. Dubois, een mededeeling aan: *„Over de herkomst van het zoete water in den ondergrond van eenige minder diepe polders."*

In de vergadering van de Akademie van den 26ste September j.l. heeft de Heer H. E. de Bruyn wel zijne instemming willen geven aan de meesten der hoofdconclusiën mijner in de vergadering van den 27sten Juni aangeboden mededeeling, over den oorsprong en de richting der beweging van het grondwater in een deel van ons laagland, daarentegen uitvoerig betoogd op welke gronden hij zich niet kan vereenigen met mijne conclusie nopens de herkomst van het

zoete water in den ondergrond van eenige minder diepe polders. Deze is naar mijne meening te zoeken in de ter plaatse of op betrekkelijk geringen afstand gevallen neêrslag, terwijl de Heer DE BRUYN dat onmogelijk acht op grond van beschouwingen aangaande de grootte van de kwel in den Haarlemmermeer polder, uit welke naar zijne meening blijkt, dat de lagen boven het diluvium, voornamelijk de „oude zeeklei", slechts in veel geringer mate water doorlaten dan in mijne voorstelling noodig is. Ook spreekt hij het vermoeden uit, dat een deel van het zoet water, dat vóór 1000 jaar aanwezig was onder ons polderland, daarin nog aanwezig is, en dat de eenige bron van zoetwatertoevoer naar het diluvium (den ondergrond) is geweest de toevoer uit de duinen.

Aangaande de snelheid waarmede water door onze altijd zeer onzuivere klei zich bewegen kan, waarin de Heer DE BRUYN terecht een oorzaak van ons verschil in gevoelen ziet, zij het mij nu vergund eenige feiten in het midden te brengen en tevens de gronden aan te voeren welke mij tot die voorstelling van eene andere herkomst van het bedoelde diepe grondwater leiden. Vooraf wensch ik echter nog te wijzen op eene nog niet aangevoerde, evenwel niet direct als onbestaanbaar te verwerpen herkomst daarvan en vooral op eene [illegible] van nog [illegible] aard dan de door den Heer DE BRUYN [illegible] in den weg staat.

[illegible]

1531 en hunne geleidelijke vereeniging en de vergrooting van het aldus ontstane Haarlemmer meer, tot in 1740. Niet moeilijk viel het aan de golven van dit groote water, onder de daarvoor steeds gunstiger wordende overige omstandigheden (voornamelijk gelegen in de reeds een eeuw voor de droogmaking beschreven „daling der landen" aldaar ten opzichte van de zee), om van de uit veen bestaande steile oevers land weg te slaan, tot op dezelfde kleilaag welke reeds zijn bodem vormde. Met ontzettende snelheid had vooral ook aan de noordoostzijde, waar de polders liggen, welke thans in hunnen ondergrond zoet water bezitten, die wegneming van land plaats. LE FRANQ VAN BERKHEY beschrijft omstreeks het midden der 18de eeuw het water van het Haarlemmer meer als „zoet, dog aan eenige plaatsen, daar de gronden brakachtig worden, als bij Slooten, en naar den kant van Amsteldam, is het Meerwater somwijlen van een siltigen smaak. Maar de overvloed van Rhijnwater en de aandrang van zoovele meertjes en wateren, die er zig in ontlasten, brengt te wege, dat het brakke water er geenszins de overhand verkrijgen kan; en dus heeft het meer over 't geheel frisch en zoet water." [1]) Intusschen is een zoutgehalte, dat beantwoordt aan een 300 mG. chloor per liter met de laatste qualificatie naar den smaak niet onvereenigbaar. Naar de analyse door G. J. MULDER [2]) van water, uit het meer bij Sloten in November 1825 geschept, dus in het jaargetijde, gedurende hetwelk het wel het minst brak zal geweest zijn, was het chloorgehalte 393 mG. per L. Het is daarom wel onwaarschijnlijk, dat het water van het Haarlemmer meer over het geheel werkelijk zoet was. Inderdaad bestond van uit het reeds tegen het midden der 13de eeuw zout geworden IJ, door den vooral uit veen bestaanden bovengrond van het polderland heen, dat de beide wateren, gedeeltelijk (bij Halfweg) slechts als een ware landengte, scheidde, voor het meer gelegenheid genoeg om zout op te nemen. Het is ook bekend, dat althans tegen het midden der 18de eeuw die gronden ten noordoosten van het Haarlemmer meer, waaronder zoet water aanwezig is, brakachtig waren. Toch zou wel uit veel vroegeren tijd misschien hier en daar zoet water in den ondergrond kunnen zijn achtergebleven. Niet alleen van de west- en noordzijde, ook van de oostzijde aangevoerd zou dat in de bedoelde

---

1) J. LE FRANCQ VAN BERKHEY, Natuurlijke Historie van Holland Deel I, p. 227. Amsterdam 1769.

2) G. J. MULDER, Verhandeling over de wateren en lucht der stad Amsterdam, p. 66. Amsterdam 1827. — LORIÉ noemt, uit de tweede hand citeerend, deze ééne analyse, ten onrechte onder twee verschillende hoofden en met verschillende Cl-gehalten. (Onze brakke, ijzerhoudende en alkalische bodemwateren, Verhand. dezer Akademie, 2de sectie. deel 6, N°. 8, 1899, p. 9).

polders ten noordoosten van den tegenwoordigen Haarlemmermeer polder kunnen zijn ingezakt. De Amstel voerde zeker eeuwen lang volmaakt zoet water, afkomstig uit den Rijn. Nog in 1530 hadden de Amsterdamsche grachten, door die rivier gevoed, „costelijck" drinkbaar water; doch weldra werd die aanvoer, door natuurlijke oorzaken, steeds meer beperkt.

Is nu de beweging van het grondwater, niet alleen in het fijner en veel klei bevattend „alluvium", doch zelfs in het veel gemakkelijker water doorlatend grof en grindachtig diluviaal zand, werkelijk zoo langzaam, als de heer DE BRUYN meent, dat in drie, vier eeuwen de invloed der veranderde toestanden in hoogteligging en samenstelling van de wateren der oppervlakte op het diepe grondwater nog nauwelijks merkbaar kan zijn? Ik geloof, dat tal van feiten, waarvan ik er eenige in deze mededeeling zal opnoemen, zich tegen die meening verzetten.

In de eerste plaats zijn de werkelijke feiten onvereenigbaar met de voorstelling van den Heer DE BRUYN, dat voor de droogmaking van het Haarlemmer meer, 50 jaar geleden, „de richting van den stroom in het diepe grondwater b.v. bij Sloten juist andersom moet geweest zijn" als hij thans is (p. 291 van het verslag zijner Beschouwingen), en nog minder kan ik dat voor vroeger aannemen. Immers het land lag bij Sloten niet lager, doch zelfs een weinig hooger dan de spiegel van het Haarlemmer meer en onbedijkt, zoodat de steeds voortgaande afspoeling van den steilen, uit veen bestaanden oever van het meer er schrikbarend groot kon zijn. Volgens een in 1743 ingesteld nauwkeurig onderzoek bedroeg zij jaarlijks gemiddeld wel 5 tot 10 Rijnlandsche roeden (ongeveer 19 tot 38 M.). Wel ligt thans de bovenkant der veenlaag, welke den Rieker polder bij Sloten vormt, 1.35 M. onder A. P., doch haar onderkant ligt nog, evenals vroeger met den bodem van het meer, gelijk met den bodem van den Haarlemmermeer polder, op de „oude zeeklei." Weet men nu dat veen, zooals dat van den Rieker polder, bij volkomen verzadiging voor $^{9}/_{10}$ uit water bestaat, gelijk ik daarvoor inderdaad heb vastgesteld, dat, verder, „de losheid en zudsigheid" dier gronden, welke als het ware met het water op en neêr dreven, in den tijd van het meer wel bekend was, dan is het duidelijk hoe zij na de droogmaking, dus in een halve eeuw, door verlies van ruim $^{1}/_{3}$ van hun water, zoover onder A. P. konden dalen, en dat er van een vroegeren stroom van het diepe grondwater onder het Haarlemmer meer naar de streek bij Sloten geen sprake kan zijn. Uit de duinen liet het meer zulk een stroom onder zijn bodem stellig niet passeeren. Al waren de duinen ook breeder en de grondwaterstand daarin hooger

dan tegenwoordig het geval is, de aldaar aan het diepe grondwater medegedeelde hydrostatische druk moest uitgewerkt en de horizontale strooming opgehouden hebben, door opstijging van het water in de onvoldoend afsluitende alluviale bedekking, lang voordat de overzijde bereikt was. Thans immers is het druk*verschil*, wegens den 5 M. *lageren* waterdruk in den polder dan vroeger in het meer, wel niet minder, en toch is er slechts geringe stijghoogte reeds in diens midden overgebleven, waarheen nog wel van alle kanten druk gericht is.

Men kon dus slechts te doen hebben gehad in den ondergrond met water dat van boven af den bodem drenkte, zonder noemenswaardige horizontale beweging in den ondergrond.

Geheel eens ben ik het met den Heer DE BRUYN (p. 291) dat „een gedeelte van het zoetwater thans in het diluvium aanwezig onder den Haarlemmermeer polder daarin reeds vóór 50 jaar aanwezig was," wanneer ik tenminste, zooals ik begrijp dat door hem gedaan wordt, ook water dat 200 tot 300 en meer mg. Cl. per liter bevat als zoet mag beschouwen. Alleen bij die laatste, niet gewone qualificatie toch kan men zeggen, dat onder den Haarlemmermeer polder in het diluvium gemiddeld meer dan 10 M. zoet water aanwezig is; want het grootste gedeelte van dien polder heeft geen zoeter water in den ondergrond dan van die chloorgehalten. Alleen waar duidelijk de recente herkomst van hoogere gronden bestaat is dat anders, overigens heeft het water in de bovenste diluviale lagen van den Haarlemmermeer polder ongeveer hetzelfde chloorgehalte als het vroegere meerwater. Van de Wilhelminabron, met haar ruim 3000 mG. bedragend chloorgehalte, is de diepte niet bekend; ongetwijfeld echter reikt deze tot in het zoute water, dat op de meeste plaatsen van dien polder beneden 40, 50 M. te vinden is.

De meest ernstige moeilijkheid, welke aan mijne voorstelling van de herkomst van het zoet water in den ondergrond van sommige minder diep gelegen polders in den weg staat, wordt door den Heer DE BRUYN niet genoemd. Het is deze, dat het bedoelde zoete water in alle jaargetijden niet alleen omgeven is, doch ook rust op en bedekt is door brak water. Hoe kan dat zoete water onder die omstandigheden toch te danken zijn aan den op den brakken bovengrond gevallen neêrslag?

De verklaring van dit paradoxe verschijnsel meen ik gevonden te hebben in den eigenaardigen hydrologischen toestand van die polders, welke, zooals die tusschen Amsterdam en den Haarlemmermeer polder, zelf betrekkelijk weinig onder A.P., naast diepere droogmakerijen gelegen zijn. In soortgelijken toestand verkeeren de ondiepe polders bij Purmerend en Schermerhorn. Gelijk hier naar den Haarlemmermeer polder bestaat ginds naar de diepe Purmer,

Wijde Wormer, Beemster en Schermer polders in aanzienlijke mate afstrooming in het grovere diluvium, onder de dichtere alluviale bedekking, en in verband daarmede een beweging in vertikalen zin van boven naar beneden, terwijl het in die diepe polders door het slechts onvoldoend afsluitende alluviale bovendek heen tracht op te stijgen. Dientengevolge welt in boorbuizen het grondwater uit het diluvium in de laatsten op tot boven het maaiveld, terwijl het in de ondiepe polders ver daaronder en onder den grondwaterspiegel blijft. In deze omstandigheden en in de geologische gesteldheid van den bodem is naar mijne meening de oplossing van het raadsel van de aanwezigheid en van het in stand blijven onder sommige ondiepe polders van zoet grondwater, dat van alle kanten door brak water omgeven is, te vinden. Dit leerde mij vooral de studie daarvan in den Rieker polder bij Sloten, waarin de militaire prise-d'eau voor de stelling van Amsterdam gelegen is. Ik werd daartoe in de gelegenheid gesteld door eenige proefputten welke de heer G. van Royen, 1ste luitenant-ingenieur, belast met den aanleg der werken aldaar, wel ten behoeve dier studie heeft willen laten maken. Op mijn voorstel werden 7 van die proefputten midden op een weiland, ongeveer 300 M. ten zuiden van den Sloterweg en de boerderij „Rustvrede", binnen een vierkant van 3 M. zijde, tot op verschillende diepte geboord. Onder het ondereind der van onderen open ijzeren buizen was nog, 0.5 M. diep, grind gestort. Door het water, dat in die buizen opgestegen is, op stijghoogte en samenstelling te onderzoeken kan men aldus den toestand op verschillende diepte, in verband met de bodemgesteldheid, leeren kennen.

Letter van den put.	Diepte van de waterlaag onder het maaiveld [1]).	Grondlaag waarin het water zich bevindt.
A	1 tot 1.5 M.	Veen.
A'	1.7 „ 2.2 „	„
B	2.5 „ 3.0 „	Bovenste deel van de klei.
C	5 „ 5.5 „	Zandlaag midden in de klei.
C'	7.5 „ 8.0 „	Onderste deel van de klei.
D	10 „ 10.5 „	Tusschen diep veen en zand.
E	15 „ 15.5 „	Zand onder het dichtere alluvium.

Een 30 M. ten westen gelegen, 44 M. diepe put, IV. 13, werd met deze proefputten vergeleken.

De meesten van deze putten waren einde Augustus j.l. gereed

[1]) De hoogte van het maaiveld is 1.33 M. + A. P.

gekomen, A′ medio September, C″ den 19den October. De waterstand en het chloorgehalte werd herhaaldelijk door mij opgenomen. Nadat alle putten overigens zoo lang mogelijk aan zich zelf waren overgelaten geweest werd den 20sten November de volgende toestand geconstateerd.

	Waterstand, in M. ∓ A.P.	Chloorgehalte, in mG. per L.
A	1.465	135
A′	1.495	202
B	1.495	617
C	1.493	780
C″	1.677	145
D	2.720	124
E	2.737	68
IV, 13	2.747	92

Van deze putten moge C″ voorloopig buiten beschouwing blijven, daar een eenigszins stationnaire toestand daarin nog niet is ingetreden; in verband met het late boren van dezen put en de ligging van den onderkant in de klei, stijgt het water daarin nog steeds. Put IV. 13 heeft weder hooger en wel wisselend Cl-gehalte; bij bepalingen daarvan op verschillende tijden vond ik 114, 92, 190 mG. per L. Ik meen deze vermeerdering en wisseling van het Cl-gehalte te moeten toeschrijven aan de nabijheid van het diepe zoute water in verband met de veranderingen van de luchtdrukking en ook *eigen* eb- en vloedbeweging van het grondwater. [1])

Niettegenstaande den buitengewoon aanzienlijken regenval van de laatste maanden nu deden groote veranderingen in het chloorgehalte zich niet voor. Vooral de bovenste en de onderste waterlagen ondergingen nauwelijks eenige verandering; alleen in en nabij de klei, dus vooral in C, verminderde het chloorgehalte aanmerkelijk, in C van 850 tot 780 mG per L. Deze uitkomst beantwoordt niet aan mijn vroeger uitgesproken vermoeden, dat wellicht in het regenseizoen een doorgaande verzoeting van het grondwater zou plaats hebben.

Toch kon ik mij niet vereenigen met de voorstelling, dat nu wel

[1]) Men zie over deze invloeden, vooral ook over de zelfstandige eb en vloed van het grondwater: F. Weyde, Die Abhängigkeit des Grundwasserstandes von dem Luftdrucke, dessen Steigen und Fallen während eines Tages (Flut und Ebbe), in Meteorologische Zeitschrift van Augustus 1903. Op den invloed van de luchtdrukking werd reeds in mijne vorige mededeeling gewezen. Deze invloeden worden slechts in diepe putten merkbaar, immers het water volgt daarin gemakkelijker de veranderende luchtdrukking en zwaartekracht dan dat in de omgeving en wordt aldus opgezogen of weggedrukt.

gedurende eenige eeuwen ten minste het in den ondergrond aanwezige zoete water moet zijn in stand gebleven. Waarom vindt men dan onder den Haarlemmermeer polder en den Lutkemeer polder in het diluvium alleen op niet al te grooten afstand van de ondiepe polders bij Sloten en Osdorp zoet water? Waarom eindigt die zoetwaterlaag nog vóór Halfweg, voordat men den Grooten IJ-polder bereikt, ten zuiden van Sloterdijk en ook spoedig ten oosten van den Amstel? Waarom reikt die van Purmerend niet verder dan tot op geringen afstand onder de Purmer- en Beemsterpolders? Wijst die uitbreiding niet op den autochthonen oorsprong van het zoete water in den ondergrond der ondiepe polders?

Den sleutel van het raadsel geloof ik gevonden te hebben in den geconstateerden plotselingen, meer dan 1.20 M. bedragenden drukval, onder de klei en het diepe veen, welke een gevolg is van de bijna 3.5 M. lagere ligging van den grondwaterspiegel van den Haarlemmermeer polder dan van den Rieker polder. Daardoor kan dit samengeperste diepe veen, als semipermeabele wand werkend, wel water, doch geen zout zich naar de diepere lagen laten verplaatsen. Dat inderdaad veen in samengepersten staat en onder dergelijke drukverhoudingen als in den Rieker polder voorhanden zijn, osmose bewerken kan, vermocht ik door proeven vast te stellen met toestellen welke de Heer A. J. Stoel Jr. te Haarlem zoo welwillend was te mijnen behoeve in zijne werkplaats te laten vervaardigen en met andere door Dr. Heringa aldaar vriendelijk te mijner beschikking gesteld. De voornaamste dezer proeven is de volgende.

In een ijzeren buis van 1 M. lengte en 154 mM. inwendige middellijn werd versch gegraven veen van de oppervlakkige laag in den Riekerpolder door hefboomdruk, die geleidelijk tot 2,8 K.G. per cM^2. werd opgevoerd, een druk gelijk aan die op 14 M. diepte in een bodem van zand of klei, samengeperst totdat, bij eene dikte van het samengeperste veen van 3 cM., rust intrad. Bij 90 cM. drukhoogte van water, dat een hoeveelheid chloornatrium bevatte, beantwoordend aan een chloorgehalte van 1000 mG. per Liter, werd door dit veenlaagje, dat wegens zijne dunheid lang niet een zoo volkomen semipermeabele wand kan zijn als de gemiddeld wel 1 M. dikke diepe veenlaag in den Riekerpolder, water met tijdelijk slechts ten hoogste 750 mG. chloor per Liter doorgelaten; er werden derhalve ten minste tot 250 mG. Cl achtergehouden.

Nu komt het in den Rieker polder voorhanden diepe veen als eene bijna samenhangende laag voor, van af Haarlem, dwars door den Haarlemmermeer polder tot Mijdrecht, en van Sloten, over Amsterdam tot Zaandam en Uitdam. Deze laag ontbreekt in den

noordwestelijken hoek van den Haarlemmermeer polder, dat is ter plaatse van het vroegere Spiering meer en verder zuidelijk. De onderkant van deze diepe veenlaag ligt bij ongeveer 11 tot 13 M. ÷ A.P. Nog dieper trof men te Sloten, in een drietal boringen, deelen eener tweede oude veenlaag aan, en herhaaldelijk ook te Amsterdam en te Zaandam. Deze is wel te onderscheiden van de eerstbedoelde, waarmede men haar vroeger vereenigde. Als een tamelijk samenhangende laag kan dit diepste veen boven het diluvium vervolgd worden, naar het noorden, over Purmerend tot Hoorn en Enkhuizen, naar het westen, over Wormerveer, Beverwijk en Velsen tot IJmuiden. De bovenste van deze diepe veenlagen kan ongeveer 1 M. dikte bereiken, de onderste is zelden $^1/_2$ M. dik.

Zoo is het dus begrijpelijk geworden, hoe aan toevoer van water aan den bovengrond, niettegenstaande deze zelf steeds brak water voert, toch de ondergrond zijn zoet water kan ontleend hebben en nog ontleenen.

Maar is dan ook de 7 M. dikke „kleilaag" permeabel genoeg om het mogelijk te maken, dat in de halve eeuw, die verloopen is sedert het droogmaken van het Haarlemmer meer, onder de polders ten noordoosten van die droogmakerij een ten minste 50 M. dikke laag zoet water zich heeft kunnen verzamelen? Dat beteekent een jaarlijksche toename van ten minste 1 M. of, de tusschenruimte van de zandkorrels in aanmerking genomen, van ongeveer 0.30 M. onvermengd water per jaar. Dat is ook vrij wel evenveel als van den neêrslag kan in den grond dringen, terwijl bovendien al het ander bovenwater er zoet water aan den ondergrond kan leveren, waardoor ook het naar den diepen polder weggevloeide zoete water kan verantwoord worden. Ik heb er reeds in mijne vorige mededeeling op gewezen, dat men het vermogen van klei om water door te laten gewoonlijk onderschat. De klei van onze alluviale gronden is in den regel zeer onzuiver, bestaat grootendeels uit uiterst fijn zand en naarmate deze verhouding toeneemt wordt de „doorlaatbaarheid" grooter. De vetste klei van den Rieker polder te Sloten ligt als eene dunne bank onmiddellijk onder de oppervlakkige veenlaag en bevat 30% werkelijke klei. Van de 7 M. „klei" in den Rieker polder heeft men ten eerste een paar meter zand af te trekken, de rest is ook veel zandrijker dan het genoemde vette bovenlaagje. SPRING heeft nu aangetoond, dat eene laag van Hesbaysch leem van 7 M. dikte in 24 uur nog ten minste 0.036 tot 0.045 M. waterbeweging toeliet,[1]) dat is tien tot vijftien maal meer dan de voor den Rieker polder berekende snelheid. Een mij door dien geleerde vrien-

[1]) In dien tijd werd namelijk een laagje water doorgelaten van 12 tot 15 mM. dikte.

delijk toegezonden monster van dit leem bleek bij de chemische analyse door Dr. N. SCHOORL te bevatten 21.5°/₀ klei, d. i. ongeveer zooveel als onze gewone, tamelijk vette alluviale klei gemiddeld bevat. Proeven met vettere klei en welke zich, gelijk in de natuur, onder druk bevindt, geven mij veel geringer snelheid, maar toch nog voldoende om den hydrologischen toestand van den Rieker polder te verklaren. Over deze proeven stel ik mij voor bij eene volgende gelegenheid bericht aan te bieden.

Het zij mij verder vergund de aandacht te vestigen op eene uitkomst der reeds in mijne vorige mededeeling genoemde proeven van SPRING, volgens welke, wanneer de verhouding van de dikte eener zandlaag tot de drukhoogte van het water eene zeer groote wordt, men geenszins de filtratiesnelheid omgekeerd evenredig mag stellen met de dikte. Integendeel, SPRING vond in dat geval die snelheid onafhankelijk van de filterdikte. Ik kan dit bevestigen voor klei, en daarbij kan de drukhoogte zelfs betrekkelijk groot, de dikte der kleilaag honderden malen geringer zijn, wegens den zooveel grooteren weerstand van klei dan van zand. Eene op gelijke wijze als het samengedrukte veen, door uitpersing van het water verkregen, 15 c.M. dikke laag van de vetste klei uit den Rieker polder liet onder 80 c.M. drukhoogte niet minder water door dan een slechts 4 c.M. dik laagje van dezelfde uitgeperste klei. Berekeningen zooals die op p. 294 van de mededeeling van den Heer DE BRUYN, waarbij de filtratiesnelheid door 9000 M. duinzand eenvoudig als $^1/_{9000}$ wordt aangenomen van die gevonden in eene proef door 1 M. duinzand leiden dientengevolge tot onjuiste gevolgtrekkingen. Ook wensch ik erop te wijzen, dat in het grove diluviale zand, dat den hoofdweg vormt voor de horizontale bewegingen van het water, de snelheid van beweging ongeveer 10 maal zoo groot is als in duinzand.

Onder deze omstandigheden meen ik wel te mogen blijven aannemen, dat het in den ondergrond van sommige minder diepe polders aanwezige zoete water autochthoon is.

Het is nu ook duidelijk geworden hoe op vele plaatsen in den Haarlemmermeer polder water kan opwellen, dat even zoet is als duinwater. Aldus bij de boerderij „Het Botervat" aan den IJ-weg, nabij den Kruisweg; daarin vond ik, zoowel in de droogste tijden als na veel regen, een chloorgehalte van 35 tot 37 mG. per liter, terwijl op die boerderij een put geboord is tot even onder het diepe veen, waarin het water een chloorgehalte heeft van 235 mG. per liter. Op tal van andere punten in den Haarlemmermeer polder kon

de aanwezigheid van zoet welwater (dat geen regenwater, zooals ik wel een tijd lang geloofd heb, blijkt te zijn) worden vastgesteld; men vindt het ook op ongeveer 1 K.M. ten oosten van de genoemde boerderij, verder aan den Kruisweg tusschen den Sloterweg en den Sloter Tocht, aan den Sloterweg bij den Slaperdijk. Daarentegen is het welwater in het noordwestelijk gedeelte van dien polder, in welk gedeelte de diepe veenlaag geheel ontbreekt, overal brak.

Het uit de hoogere omgeving van den Haarlemmermeer polder in het grove diluvium, onder de dichte alluviale bedekking voortgeleide water heeft daar, zooals ik in mijne vorige mededeeling aantoonde, neiging om op te stijgen, en zoo kan de ontzoutende werking van het veen zich daar in tegenovergestelde richting doen gelden als in de minder diepe polders, waar de vertikale bewegingscomponente van het water naar beneden gericht is.

Zooals het oude veen als het ware een filter vormt voor chloornatrium, zoo houdt in de ondiepe polders de „oude zeeklei," door zijn hoog ijzergehalte, het water in den ondergrond betrekkelijk vrij van zwavelzuur. Het oppervlakkig veen in den Rieker polder bevat zooveel zwavelverbindingen, dat het, versch gestoken, zeer sterk naar zwavelwaterstof riekt. Water dat ik daaruit geperst had bleek bij de chemische analyse door Dr. SCHOORL niet minder dan 408 mG. SO_3 per liter te bevatten, terwijl dat uit den 44 M. diepen put, dicht bij de plaats waar dat veen genomen was, slechts bevatte 17 mG.SO_3 per liter. Reeds vlak onder de klei, op 10 M. diepte onder maaiveld, is het SO_3-gehalte zoo gering geworden. In de ijzerhoudende kleilaag vormt zich namelijk pyriet, door het wel bekende minerogenetische proces, met voorafgaande reductie der SO_3-verbindingen in het veen, welke reductie hier onder medewerking van zwavelbacteriën, die het versch ontbloote veen geelachtig kleuren, plaats heeft. Pyriet is ook inderdaad in de klei aan te toonen. En zoo bewijst ook deze omstandigheid van het verschil in SO_3-gehalte tusschen het bovenwater en het diepe grondwater juist vóór de herkomst van het laatste van boven, in plaats van daartegen, zooals men wel gemeend heeft.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE doet een mededeeling over: *„Centrische ontbinding van polytopen."*

In de volgende regels zal worden aangegeven, hoe een regelmatig polytoop zich naar zijn hoekpunten of naar zijn begrenzende ruimten met het grootste aantal afmetingen ontbinden laat in een stelsel van kongruente regelmatige polytopen met een gemeenschappelijk middel-

punt. Daarbij zal $P_{m,n}^{(r)}$ een regelmatig polytoop, begrensd door m ruimten R_{n-1} in R_n, met een lengte r der ribben voorstellen en het aantal n der afmetingen zooveel mogelijk, elk der toevoegingen „regelmatig", „kongruent" en „gelijkmiddelpuntig" steeds worden weggelaten.

In onze ruimte gelden de stellingen:

I^a. „De acht hoekpunten van een kubus $P_6^{(1)}$ laten zich splitsen in twee viertallen van niet door ribben verbondene of *niet aangrenzende* hoekpunten, de hoekpunten van twee tetraeders $P_4^{(\sqrt{2})}$."

I^b. „De acht zijvlakken van een oktaeder $P_8^{(1)}$ laten zich splitsen in twee viertallen van vlakken, waarvan er geen twee door een zelfde ribbe gaan, d.i. van viertallen van *niet aangrenzende* vlakken, de zijvlakken van twee tetraeders $P_4^{(2)}$."

II^a. „De twintig hoekpunten van een $P_{12}^{(1)}$ vormen *tweemaal* genomen de hoekpunten van vijf $P_6^{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})]}$ en *eenmaal* genomen op twee verschillende wijzen de hoekpunten van vijf $P_4^{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})\sqrt{2}]}$."

II^b. „De twintig zijvlakken van een $P_{20}^{(1)}$ vormen *tweemaal* genomen de zijvlakken van vijf $P_8^{[\frac{1}{2}(3+\sqrt{5})\sqrt{2}]}$ en *eenmaal* genomen op twee wijzen de zijvlakken van vijf $P_4^{[\frac{1}{2}(3+\sqrt{5})\sqrt{2})}$."

De bij de ontbondenen aangegeven lengte der ribben volgt onmiddellijk uit de opmerking, dat bij de ontbinding naar de hoekpunten de straal van den omgeschreven, bij de ontbinding naar de zijvlakken de straal van den omgeschreven bol onveranderd blijft.

In R_4 gelden de volgende stellingen:

III. „De zestien hoekpunten van een $P_8^{(1)}$ laten zich splitsen in twee achttallen van niet aangrenzende hoekpunten, de hoekpunten van twee zestiencellen $P_{16}^{(\sqrt{2})}$. Evenzoo levert $P_{16}^{(1)}$ naar de begrenzende ruimten twee $P_8^{(\frac{1}{2}\sqrt{2})}$ op."

IV. „De vierentwintig hoekpunten van een $P_{24}^{(1)}$ vormen de drie achttallen van hoekpunten van drie $P_{16}^{(\sqrt{2})}$. Evenzoo levert $P_{24}^{(1)}$ naar de begrenzende ruimten drie $P_8^{(\sqrt{2})}$ op."

V. „De honderdtwintig hoekpunten van een $P_{600}^{(1)}$ vormen op vijf

verschillende wijzen de hoekpunten van vijf $P_{24}^{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})]}$. Evenzoo levert $P_{120}^{(1)}$ naar de begrenzende ruimten op vijf wijzen vijf $P_{24}^{[\frac{1}{4}(7+3\sqrt{5})\sqrt{2}]}$ op."

VI. „De zeshonderd hoekpunten van een $P_{120}^{(1)}$ vormen op twee verschillende wijzen de hoekpunten van vijf $P_{600}^{[\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})\sqrt{2}]}$. Evenzoo levert $P_{600}^{(1)}$ op twee wijzen de begrenzende ruimten van vijf $P_{120}^{[\frac{1}{4}(\sqrt{5}-1)\sqrt{2}]}$ op."

Met behulp van deze stellingen klimt men gemakkelijk op tot de overige mogelijke ontbindingen der vierdimensionale polytopen.

In ruimten met een grooter aantal afmetingen komen, zoo als men weet, slechts drie regelmatige polytopen voor, in R_n het simplex P_{n+1}, het maatpolytoop P_{2n} en het hiermee reciprook verwante polytoop P_{2^n}. Bij deze vinden slechts de stellingen I en III een uitbreiding en wel I voor $n=2^p-1$ en III voor $n=2^p$. Deze uitbreidingen luiden:

VII. „In de ruimte R_{2^p-1} vormen de 2^{2^p-1} hoekpunten van een $P_{2(2^p-1)}^{(1)}$ de hoekpunten van 2^{2^p-p-1} simplexen $P_{2^p}^{[\sqrt{2^{p-1}}]}$. Evenzoo levert een $P_{2^{2^p}-1}^{(1)}$ naar de begrenzende ruimten met 2^p-2 afmetingen 2^{2^p-p-1} simplexen $P_{2^p}^{[\sqrt{2^p}]}$ op".

VIII. „In de ruimte R_{2^p} vormen de 2^{2^p} hoekpunten van een $P_{2^p+1}^{(1)}$ de hoekpunten van 2^{2^p-p-1} $P_{2^{2^p}}^{[\sqrt{2^{p-1}}]}$. Evenzoo levert een $P_{2^{2^p}}^{(1)}$ naar de begrenzende ruimten met 2^p-1 afmetingen 2^{2^p-p-1} $P_{2^p+1}^{[\sqrt{2^{1-p}}]}$ op".

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan: „*Over het [illegible] plaats [illegible] II^de gedeelte.*

In mijn vorige mededeeling is de lijn der drie-phasen-evenwichten beschouwd als de doorsnede van twee p, T-oppervlakken, die der fluïde evenwichten onderling, en die der evenwichten tusschen vaste en fluïde phasen. Bij anthracinon en [illegible] bestaat de doorsnede uit twee gesloten gedeelten, een aan de [illegible] en het andere aan de anthracinon-zijde. Voor waarden van [illegible] tusschen twee bepaalde waarden in gelegen, snijden de twee oppervlakken elkander niet. Deze waarden van [illegible] noemen dan de kritische punten, welke met het vaste anthracinon [illegible]. Ik heb ze [illegible] als een maximumwaarde of een minimumwaarde van [illegible] aangeduid. Wij zullen ze ook ter onderscheiding kunnen voorstellen door η_1 en η_2. Dan is η_1 de kritische waarde van [illegible] waarin de twee p, T-vlakken [illegible] een punt gemeen hebben aan de [illegible]-zijde. Evenzoo is η_2 de grootste waarde van [illegible] voor het overeenkomstige punt aan de anthracinon-zijde.

Ter [illegible] de lijnelementen, welke plaats hebben in de punten waarin de twee p, T-vlakken elkander verlaten, nader te leeren kennen, is het zeer [illegible] bekende de p, v-doorsneden der vorige mededeeling, ook in teekening te brengen de doorsneden der twee p, T-vlakken voor een bepaalde waarde van [illegible]. Daar de p, v-doorsneden [illegible] de punten, waarin de twee oppervlakken elkander verlaten, aan de [illegible]- en anthracinon-zijde verschillen, heb ik twee verschillende figuren gemaakt, en wel fig. 7, dienende voor p, v-doorsneden aan de [illegible]-zijde, en fig. 8 voor die aan de anthracinon-zijde.

In fig. 7 is [illegible] de [illegible] lijn van de fluïde evenwichten [illegible] 1[illegible], en wel voor de waarde van η der kritische punten aan de [illegible], die met het vaste anthracinon [illegible]. Daar P een kritische punt voorstellen en [illegible] p, v-[illegible] [illegible] links van dit [illegible] [illegible] met de [illegible] dat er [illegible] wel [illegible]. In dat punt zouden de twee p, T-oppervlakken een gemeenschappelijke raakrichting hebben, welke [illegible] van teekening [illegible], maar waarvan [illegible] gegeven [illegible]. Deze gemeenschappelijke raakrichting [illegible] van de doorsnede der [illegible] oppervlakken, welke [illegible] van teekening

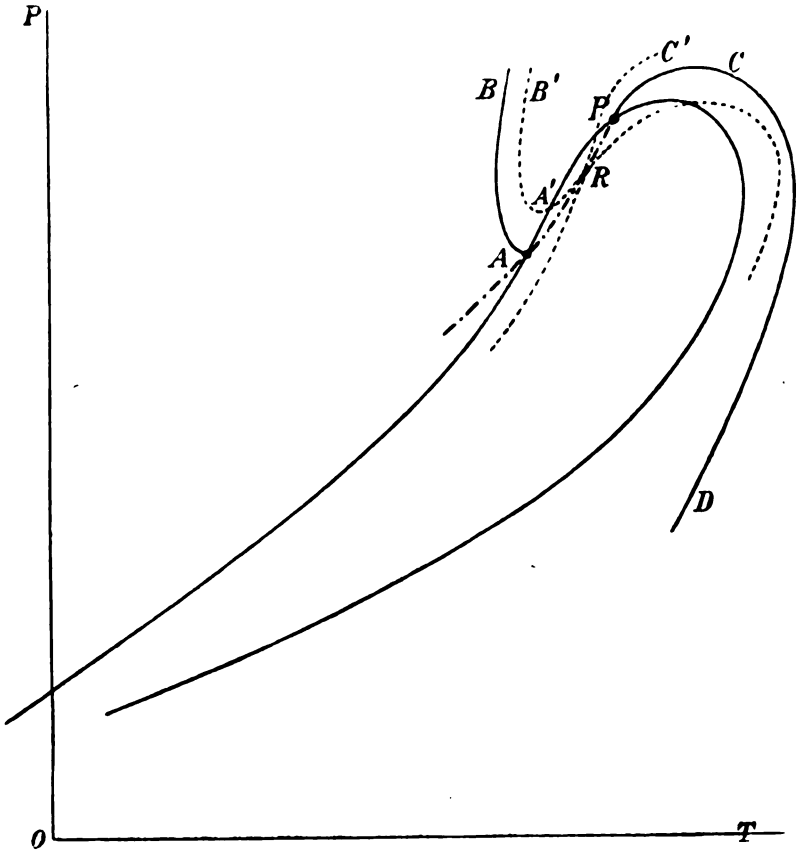


Fig. 7.

projecteert als de (p, T) lijn voor de driephasenevenwichten. Daar bij deze (p, T) lijn de waarde van p met T toeneemt, kan zij op tweeërlei wijzen worden geteekend; òf, zooals in de teekening is geschied, gaande door een punt A van den bovensten tak, òf door een niet aangegeven punt dat op den ondersten tak zou gelegen zijn. Deze projectie van den driephasendruk is door een kromme aangeduid, waarin streepjes en stippen afwisselen. Voor de gekozen waarde van x, is dus behalve P ook het punt A een punt der doorsnede der beide (p, T, x) oppervlakken; het punt A echter bij een lagere temperatuur. Door de beide doorgetrokken krommen AB en PCD zijn verdere punten der doorsnede voor standvastige waarde van x aangegeven van het vast-fluïde oppervlak, voor zoover deze doorsnede niet ligt binnen het gebied, waarbinnen één fluïde phase zich in twee fluïde phasen (vloeistof en damp) splitst. Voor de theoretische doorsnede, zooals die tusschen de punten A en P zou loopen, komt de driephasendruk in de plaats.

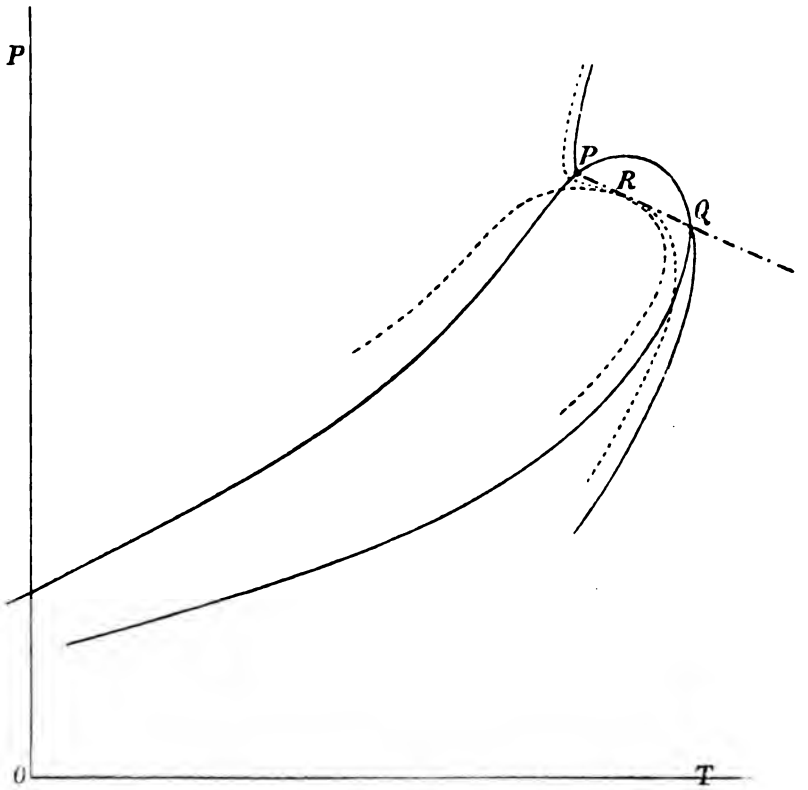


Fig. 8.

Nu is er ééne omstandigheid, welke beslist, of de driephasendruklijn loopt, zooals zij geteekend is en wel naar een punt A van het vloeistofblad, of dat zij naar een punt van het dampblad had moeten geteekend worden. Voor een waarde van x dichter bij de anthrachinonzijde gelegen moet het theoretisch gedeelte, waarvoor de driephasenlijn in de plaats komt, *kleiner* worden en zich ten slotte tot een raakpunt, ergens op de lijn AP gelegen, hebben samengetrokken. Teekent men dus voor zekere kleinere waarde van x de hierboven genoemde lijnen, zooals door de stippellijnen geschied is, dan moet de vervorming en verplaatsing der doorgetrokken lijnen zoodanig zijn, dat er een raakpunt R op de lijn AP kan komen. De vraag is dus, welke vervorming moet de (p,T) lijn der fluïde evenwichten ondergaan, als men ze voor kleinere waarde van x teekent. Het antwoord op die vraag wordt gegeven door het teeken van $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$. Zoowel voor de fluïde evenwichten onderling, als voor het evenwicht naast de vaste phase, is deze grootheid in den regel positief. Alleen in een beperkt gebied kan er wel omkeering van

teeken zijn. Maar dit is geen beletsel om onmiddellijk in te zien, dat in fig. 7 voor kleinere waarden van x de vloeistof-dampkromme in hoofdzaak zal moeten dalen — en, om door daling tot aanraken met de lijn AP te kunnen komen, moet deze lijn AP loopen zooals zij geteekend is. Liep zij in den anderen als mogelijk aangegeven stand, dan ware opheffing noodig om ze tot aanraking te brengen. Hiermede is vooreerst beslist, dat het laatste punt dat de beide (p, T, x) vlakken gemeen hebben, ligt op het bovenblad der fluïde evenwichten onderling. En ten tweede, dat de doorsnede van het vlak der evenwichten met de vaste phase, voor de waarde van x van het raakpunt, behalve twee vertikale raaklijnen ook twee horizontale raaklijnen zal moeten bezitten. Dit is in zoover in overeenstemming met wat bladz. 450 der vorige mededeeling is opgemerkt, dat een dergelijke loop voor zulk een lijn daar is gesteld. Maar in zoover afwijkend, dat, door een onvolledig onderzoek daar de gedachte werd uitgesproken, dat de beide horizontale raaklijnen aan de voorwaarde, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, gebonden zijn. Immers waren zij aan deze voorwaarde gebonden, dan zouden zij wel theoretisch bestaan, maar niet verwezenlijkt hebben kunnen worden. Ik zal straks het onderzoek van bladz. 450 weder opnemen en vervolledigen, waarbij zal blijken, dat de in figuur 7 afgeleide vorm voor een doorsnede bij standvastige x kan voorkomen en dat zij inderdaad ook in het realiseerbaar gedeelte een maximum en minimum vertoonen kan.

Maar gaan wij eerst over tot de beschouwing van fig. 8. Daar zijn de bijzonderheden der raking geteekend in de nabijheid van de x van de tweede kritische phase, welke met het vaste lichaam kan coëxisteeren, en wel van die welke rijker is aan anthrachinon. Weder is voor de x der kritische phase geteekend de (p, T) lijn der fluïde evenwichten onderling, en daarop het plooipunt P gekozen links van den maximumdruk. Mocht de plooipuntslijn zoo loopen, dat voor dat plooipunt $\frac{dp}{dT}$ negatief is, dan zouden wij het rechts van den maximumdruk moeten kiezen. Maar voor ons doel is de plaats, waar P gekozen wordt, hetzij rechts, hetzij links van den maximumdruk, onverschillig. Alleen P mag niet gekozen worden op het onderste blad, zooals bij $R.\ C.\ II$ het geval zou zijn. Ook de projectie van den driephasendruk is geteekend, en wel in overeenstemming met het feit, dat nu p met toenemende waarde van T afneemt. Nu wij P links gekozen hebben, behoeft de driephasendruk niet zoo snel af te nemen, als het geval zou moeten zijn, wanneer P rechts gekozen was. De punten P en Q dezer figuur zijn nu twee punten

der doorsnede van de twee (p, T, x) oppervlakken voor de waarde van x, welke wij door $(x_k)_a$ zouden kunnen voorstellen. Voor het raakpunt der beide oppervlakken moeten wij de omstandigheden kennen bij x_a, welke waarde grooter is dan $(x_k)_a$. Nu zullen wij dus, door de lijn der fluïde evenwichten onderling op te tillen en ze, wat er noodwendig mede gepaard gaat, te doen samentrekken, die raking kunnen verkrijgen, welke in de figuur weder in het punt R aanwezig gedacht wordt. In dezen stand behoeft de (p, T) lijn der evenwichten tusschen vast en fluïde niet het maximum en minimum van p te vertoonen, en blijft alleen over de noodzakelijkheid der twee vertikale raaklijnen. Bij nog grootere waarden van x en dus bij $x > x_a$, zijn de twee lijnen, welke in fig. 8 gestippeld zijn, en elkander in R raken, en bovendien de lijn der driephasen-evenwichten in hetzelfde punt raken, van elkander gescheiden, en omhult de p, T lijn der evenwichten tusschen vast en fluïde geheel en al de evenwichten der fluïde phasen onderling, zoodat deze laatsten zich alleen tengevolge van vertraging in het verschijnen der vaste phase zouden kunnen vertoonen.

Door het voorgaande is langs grafischen weg de wijze, waarop de twee (p, T, x) vlakken van elkander losraken volkomen opgehelderd, en nu blijft alleen nog over de discussie van pag. 450 over den loop van $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f}$, welke daar niet volledig gevoerd is, te completeeren. Wij hebben ter bepaling van deze grootheid de vergelijking:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f} = \frac{W_{sf}}{V_{sf}}.$$

De gang van den noemer in het tweede lid, n.l, V_{sf}, is op pag. 443 bediscussieerd. Daar is gebleken dat er een meetkundige plaats in het (V, x) diagram bestaat, in den regel bestaande uit twee takken, waarbuiten deze grootheid negatief is. Deze twee takken liggen verder uiteen dan de punten D en D' (fig. 2 der vorige mededeeling) en, ten minste dicht bij het plooipunt, ook verder uiteen dan de punten der spinodale lijn en zelfs der connodale lijn. Het is mogelijk en zelfs waarschijnlijk dat de twee takken dezer meetkundige plaats samenvloeien. Indien namelijk de richting der raaklijn in het buigpunt van een isopiëst juist naar het punt P_s der figuur 2 is gericht, vallen de twee takken samen. En terwijl in het punt K de richting der raaklijn in het buigpunt evenwijdig aan de v-as is gericht, nadert genoemde raaklijn in meer rechts gelegen buigpunten van de isopiësten steeds meer en meer een stand waarbij

zij juist naar P_s loopt. Wij kunnen ons deze meetkundige plaats, waarvoor $v_{sf} = 0$ is, dus voorstellen als een aan de rechterzijde gesloten lijn, evenals dit met de connodale lijn, en met de spinodale lijn en met de lijn der punten D, waarvoor $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ is, het geval is. Buiten dit gebied is $v_{sf} < 0$, en daarbinnen is $v_{sf} > 0$ — echter alleen in dat deel van dit gebied, dat buiten de meetkundige plaats der punten D ligt. Nemen wij echter het product van $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ en v_{sf} dan behoeven wij voor de punten binnen $v_{sf} = 0$ geen verder onderscheid te maken, en kunnen wij stellen dat buiten de meetkundige plaats, waarvoor $v_{sf} = 0$ is, dit product negatief is, en daarbinnen positief. Het behoeft nauwelijks opgemerkt te worden, dat, evenals de connodale, de spinodale lijn en de lijn $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ zich met de temperatuur vervormen en verplaatsen, ook de lijn $v_{sf} = 0$ van de waarde van T afhangt. In hoofdzaak zal zij met verhoogde temperatuur zich samentrekken naar de zijde van het anthrachinon heen, en dus den gang volgen van de andere genoemde meetkundige plaatsen.

Maar de gang van de waarde van den noemer, nl. van W_{sf}, is nog niet bediscussieerd geworden. Ik had in de vorige mededeeling gemeend deze discussie te kunnen ontgaan, ten eerste omdat ik ze niet volstrekt noodzakelijk achtte, maar ook omdat ik meende dat het resultaat der discussie niet onder een eenvoudigen vorm zou kunnen worden gebracht, en eindelijk om het aantal meetkundige plaatsen, niet weder met eene te moeten vermeerderen.

Toch heeft de bijzonderheid in den loop der (p, T) lijn, voor het evenwicht tusschen vast en fluïde, waartoe wij in fig. 7 hebben moeten besluiten, aangetoond dat de discussie niet te ontgaan is, als wij tenminste langs theoretischen weg de wijze, waarop de beide (p, T, x) oppervlakken elkander loslaten, geheel willen toelichten. En het resultaat der discussie van de grootheid W_{sf} is hoogst eenvoudig gebleken — en bijna geheel gelijk aan het resultaat der discussie omtrent de waarde der grootheid V_{sf}. Evenals er een meetkundige plaats is, waarvoor $V_{sf} = 0$ is, is er een waarvoor $W_{sf} = 0$ is. Evenals de lijn, waarvoor $V_{sf} = 0$ is, uit twee takken bestaat, verder uiteenliggende dan de punten D en D' der fig. 2, welke twee takken buiten den top der plooi ineenvloeien, evenzoo bestaat ook de lijn $W_{sf} = 0$ uit twee takken, verder uiteenliggende dan de punten D en D', en vloeien ook deze twee takken ineen, hetzij buiten den top der plooi, of nog daarbinnen. En eindelijk, de meetkundige plaats, waarvoor $W_{sf} = 0$ is, ligt geheel binnen die, waarvoor

$V_{sf} = 0$ is. De overeenstemming gaat verder. Zoo is buiten $V_{sf} = 0$ deze grootheid negatief, en zoo is buiten $W_{sf} = 0$ de waarde van W_{sf} negatief. Binnen $V_{sf} = 0$ is V_{sf} positief en groeit aan tot oneindig als wij in de punten D en D' komen, om binnen die grenzen weder negatief te zijn. Hetzelfde geldt voor de grootheid W_{sf}. Binnen de lijn, waarvoor $W_{sf} = 0$ is, is deze grootheid positief. In de lijn der punten D en D' is de waarde tot oneindig gestegen, om binnen de punten D en D' weder negatief te zijn. Beschouwen wij het product $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} W_{sf}$, dan is dat product buiten $W_{sf} = 0$ negatief, en daarbinnen positief.

Er is dus slechts een klein gebied, waarbinnen de grootheden W_{sf} en V_{sf} ongelijk van teeken zijn, namelijk in het gebied, begrepen tusschen de plaatsen, waarvoor deze grootheden gelijk 0 zijn. Dan is $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f}$ negatief. In fig. 7 is dat met de lijn $B'A'RC'$ het geval in enkele punten links van A', dus voor de punten gelegen tusschen dat, waarvoor de raaklijn vertikaal staat, en het punt A' waarvoor de raaklijn horizontaal is. Evenzoo voor enkele punten rechts van het maximum, weder tot aan het punt, waar de raaklijn vertikaal is.

Om tot deze uitkomst omtrent den gang der grootheid W_{sf} te geraken had ik eerst deze grootheid gebracht onder den vorm, welke Cont. II, pag. 110 gegeven is voor het analoge geval van twee fluïde phasen onderling, n.l.

$$W_{sf} = p V_{sf} + \varepsilon_s - \varepsilon_f - (x_s - x_f) \left(\frac{d\varepsilon_f}{dx_f}\right)_{pT}$$

Wij kunnen dan schrijven, (voor de beteekenis der gebezigde teekens verwijs ik naar de aangehaalde bladzijde van Cont. II en volgende bladzijde)

$$T \left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f} - p = \frac{(\varepsilon_{sf})_p}{V_{sf}}.$$

Brengen wij de waarde van ε_f voor een lijn van gelijken druk, welke door het labiele gebied gaat, bijv. $BEDD'E'B$ van fig. 2, in teekening dan verkrijgen wij een lijn als in fig. 9 is voorgesteld. De punten dezer lijn, waarvoor ε_f klein is, stellen de energie der vloeistoftoestanden voor, die bij dezen druk behooren. De punten, gelegen tusschen de beide vertikale raaklijnen, stellen voor de waarde van ε_f voor de labiele phasen, terwijl de overige punten de energie voorstellen voor wat wij gastoestanden kunnen noemen. De absolute hoogte der lijn is, daar zij energie voorstelt, nergens door bepaald.

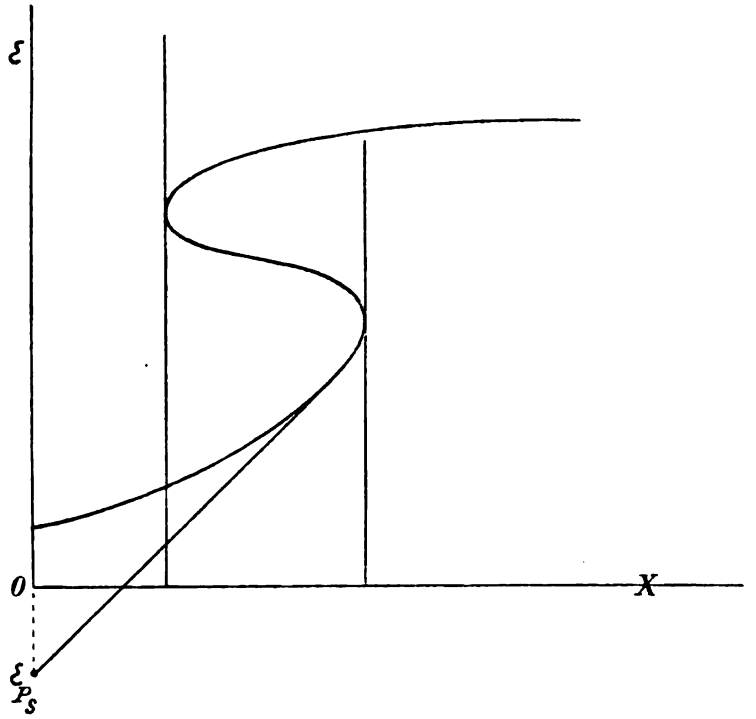


fig. 9.

Alleen als wij ook de energie voorstellen van het vaste lichaam zal deze, daar zij kleiner is dan van de vloeistofphase van dezelfde samenstelling en van denzelfden druk en dezelfde temperatuur, door een punt worden aangeduid dat beneden de geteekende kromme ligt. Ik heb deze voorgesteld door ε_{P_s}. Zoolang nu de raaklijn aan deze kromme boven ε_{P_s} loopt, is $(\varepsilon_{sf})_p$ negatief en omgekeerd. Dezelfde omstandigheden, die bij het teeken van V_{sf} voorkomen, komen ook hier voor.

Maar ofschoon ik op grond van beschouwingen aan deze figuur ontleend tot de bovenvermelde conclusie omtrent den loop der waarde van W_{sf} gekomen ben, heb ik toch later ingezien, dat wij nog op eenvoudiger wijze tot een overzicht van dezen gang geraken kunnen. Wij kunnen W_{sf} nog een eenigszins andere gedaante geven, welke voorkomt op pag. 111 van Cont. II, en wel:

$$W_{sf} = \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial v_f} \right)_{T,s} \right] V_{sf} + (\varepsilon_{sf})_v$$

Van de grootheid $(\varepsilon_{sf})_v$ weten wij, dat zij, behoudens het uitzon-

deringsgeval van water beneden 4°, negatief is [1]). Van V_{sf} weten wij, dat zij binnen de meetkundige plaats, waarvoor deze grootheid gelijk 0 is, positief is en snel toeneemt, tot zij op de lijn der punten D en D' oneindig groot is. En daar de factor van V_{sf} uit den aard der zaak positief is, volgt hier dus uit, dat W_{sf} gelijk 0 is op een lijn, welke inligt tusschen die, waarvoor V_{sf} gelijk 0 is, in welk geval $W_{sf} = (\varepsilon_{sf})_v$ en negatief is, en de lijn waarop W_{sf} tot oneindig groot positief is gestegen. De laatste lijn is die der punten D en D'. Van de lijn $V_{sf} = 0$ zijn wij tot het besluit gekomen, dat zij in de nabijheid van haren top in tamelijk wijden kring, om den top der plooi heenloopt, zoodat ook het plooipunt binnen hare grenzen ligt. Van de lijn der punten D en D', of der punten, waarvoor $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ is, weten wij dat haar top binnen de plooi ligt. Van onze nieuwe meetkundige plaats, $W_{sf} = 0$, welke tusschenin ligt, weten wij nu niet à priori, hoe haar top ten opzichte van den top der plooi ligt. Alleen kunnen wij verwachten, dat als er een groote afstand is tusschen de toppen der plooi en die der punten $V_{sf} = 0$, er grooter kans is dat ook de meetkundige plaats $W_{sf} = 0$ om de plooi heen zal loopen. Bij het plooipunt van fig. 7 is dan het laatste geval verwezenlijkt. Bij het plooipunt van fig. 8 waarschijnlijk het tegenovergestelde geval.

Voor de punten, waarvoor $V_{sf} = 0$ is, wordt:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon_f}{\partial v_f}\right)_{T,x}$$

of

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,x}$$

Daartoe hadden wij onmiddellijk kunnen besluiten. Immers uit:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,x} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,x} dv + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{v,T} dx$$

volgt, als wij x constant houden, en als $\frac{\partial p}{\partial v}$ of $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ gelijk 0 is, de bovenstaande betrekking.

Schrijven wij:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,x} + \frac{(\varepsilon_{sf})_v}{V_{sf}}$$

---

[1]) Men zie over de waarde van $(\varepsilon_{sf})_v$ ook „Ternaire Stelsels III." Deze Verslagen X, pag. 862.

en nemen wij in aanmerking dat $(\varepsilon_{sf})_v$ negatief is, dan leiden wij af:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_f} > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v.x_f}$$

als V_{sf} negatief is, en omgekeerd.

Vergelijken wij de waarde van $T\frac{dp}{dT}$ voor den driephasendruk in de onmiddellijke nabijheid van een plooipunt, met de waarde van $T\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$ voor het evenwicht van vaste en fluïde phasen, in het daaropvolgend punt, dan kan op meerdere wijzen aangetoond worden, dat deze waarden even groot zijn. In fig. 7 is dit ook inderdaad aldus geteekend, maar in fig. 8 komt in de nabijheid van P een sprong in de richting van den druk voor, die in werkelijkheid niet bestaat. De lijn die zich van P naar boven uitstrekt behoorde dus in P zoo gebogen te zijn, dat haar beginrichting de voortzetting van den driephasendruk was.

Daar het raakvlak aan het (p, T, x_f) oppervlak loodrecht op het vlak van teekening is, omdat het een lijn bevat welke in P loodrecht op de teekening staat, zal elke kromme op dat oppervlak, gaande door P, zich projecteeren in de doorsnede van het raakvlak met het vlak van teekening; en dus, zoowel de krommen die van P naar boven gaan, als die welke naar beneden gaan, zullen zich volgens deze doorsnede en dus in elkanders verlengde projecteeren. Uit de waarden van bladz. 451 (vorige mededeeling) volgt dit ook. Voor een driephasendruk heeft men:

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\dfrac{w_{s_1}}{x_s - x_1} - \dfrac{w_{21}}{x_2 - x_1}}{\dfrac{v_{s_1}}{x_s - x_1} - \dfrac{v_{21}}{x_2 - x_1}}.$$

In de onmiddellijke nabijheid van een plooipunt is (Cont. II, pag. 125) $\frac{w_{21}}{x_2 - x_1}$ en $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}$ gelijk 0; en vinden wij: $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x$.

Ten slotte nog deze opmerking. Nu wij besloten hebben tot het bestaan der toppen van de lijnen $V_{sf} = 0$ en $W_{sf} = 0$, zullen wij ook tot het besluit moeten komen, dat de complicaties in den loop der (p, x) en der (p, T) doorsneden van het oppervlak der fluïde phasen, die met de vaste coëxisteeren, beperkt blijven tot de nabijheid der kritische phasen. Het is dus niet zeker, dat in een doorsnede voor gegeven x, als deze bijvoorbeeld halverwege tusschen x_e en x_a gekozen wordt, nog de beide vertikale raaklijnen voorkomen. Zoodra ze samengevallen zijn, heeft de doorsnede geen enkel bijzonder punt meer, en is dus ook de retrograde stolling vervallen.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 88 (5de vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: *„Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. V. Isothermen van mengsels met de moleculairgehalten* 0.1047 *en* 0.1994 *aan zuurstof, en het vergelijken van deze met die van zuiver koolzuur."*

§ 5. Volgens § 4 (Verslag d. vergad. Oct. p. 566) lieten de waarnemingen toe de gegevens voor het kritische punt der ongesplitste mengsels voor het gebied der grootere volumina en het temperatuurgebied waarover waargenomen is, in den zin zooals aldaar is uiteengezet, met grootere nauwkeurigheid te bepalen dan uit de aldaar gegeven teekening mogelijk was. Hiertoe werden op dubbele schaal diagrammen ontworpen voor de punten in het homogene gebied voor welke het volume grooter is dan 0.005; in deze diagrammen wordt zoowel voor $log \frac{pv}{T}$ als voor $log\, v$: 0.0005 voorgesteld door 1 mm. Ter onafhankelijke bepaling van de verhouding der kritische drukken en ter contrôle voor de verhouding der kritische temperaturen van mengsel en zuiver koolzuur werden voor hetzelfde gebied diagrammen geconstrueerd, in welke $log \frac{pv}{T}$ is uitgezet als functie van $log\, p$; in deze stelt 1 mm. voor: op de $log\, p$-as: 0.00025, op de $log \frac{pv}{T}$-as: 0.0005.

§ 6. Het diagram voor het mengsel, dat op calqueerpapier was overgenomen en waarop in het midden een assenkruis was geteekend om nauwkeurig te kunnen beoordeelen of de assenstelsels voor de beide diagrammen overeenkwamen, werd gelegd op dat van koolzuur, zoodat de $log\, v$-, resp. $log\, p$-assen samenvielen, en zoolang verschoven totdat op het oog de isothermen van het mengsel pasten in het systeem voor koolzuur. Uitgemeten werd dan voor de isothermen van CO_2, die vielen tusschen die van het mengsel, de ligging van de eerste telkens ten opzichte van de twee naastbijzijnde van de laatste, en wel voor een aantal regelmatig verspreide punten. Noemen we de temperaturen der twee naastbijzijnde isothermen van het mengsel T_1 en T_2, de temperatuur die voor het mengsel correspondeert met die van den beschouwden isotherm van koolzuur T', dan verkrijgt men een aantal waarden voor de verhouding $q = \frac{T' - T_1}{T_2 - T_1}$. Aangenomen werd dat de isother-

men het best op elkander pasten als het gemiddelde kwadraat van de verschillen van φ en de gemiddelde φ zoo klein mogelijk was.

Tabel XXIV, die betrekking heeft op de vergelijking van het *log p*-diagram van het mengsel 0.1 met dat van CO_2, geeft in de derde kolom het bovengenoemde gemiddelde verschillenkwadraat en wel voor de isothermen van 41.95° en 37.09° van CO_2 (na herleiding tot hetzelfde temperatuurinterval $T_2 - T_1$) vereenigd, voor de verschillende over-elkander-leggingen aangeduid in de eerste kolom, waarbij 1.85 van het mengsel samenviel met de waarden van *log p* voor CO_2 genoemd in de tweede kolom.

TABEL XXIV.

II	1.8850	0.012165
I	1.8840	0.010535
III	1.8829	0.004783
IV	1.8821	0.004440
V	1.8810^5	0.006221
Aangenomen: 1.88235		

In tabel XXV vindt men de aldus gevonden gegevens voor de kritische punten der mengsels vereenigd met de gegevens betreffende plooi- en raakpunten, benevens de kritische punten van koolzuur en zuurstof (deze laatste volgens Olszewski). [1])

TABEL XXV.

x	T_{xpl}	T_{xr}	T_{xk}	p_{xpl}	p_{xr}	p_{xk}	v_{xpl}	v_{xr}	v_{xk}
0	304.02	304.02	304.02	72.93	72.93	72.93			0.00443
0.1047	295.03	296.33	285.68	86.60	82.83	67.70	0.003878	0.005005	450
0.1994	285.55	289.31	272.92	99.65	89.20	67.30	3606	5322	431
1	154.2	154.2	154.2	50.7	50.7	50.7			

De waarden van T_{xk} gevonden uit verschillende diagrammen en behoorende bij verschillende op elkander passende isothermen, verschilden niet meer dan 0.5°.

Men verkrijgt voor $C_4 = \frac{T_{xk}}{T_0 p_{xk} v_{xk}}$ voor de mengsels 0.1 en 0.2 respectievelijk: 3.435 en 3.446, in voldoende overeenstemming met de waarde 3.45, gevonden in deze Meded. IV, Zittingsversl. Oct. p. 556, voor koolzuur.

Men kan omtrent de kritische gegevens het volgende opmerken: v_{xk} vertoont in het onderzochte gebied een maximum; p_{xk} daalt voor x tusschen 0.1 en 0.2 zeer veel langzamer dan tusschen 0 en 0.1; hetzelfde geldt in veel mindere mate voor T_{xk}.

§ 7. Ter berekening van de in Meded. N°. 75 (Zittingsversl. Nov. 1901) ingevoerde grootheden:

$$\alpha = \frac{1}{T_k}\left(\frac{dT_{xk}}{dx}\right)_{x=0}, \quad \beta = \frac{1}{T_k}\left(\frac{dp_{xk}}{dx}\right)_{x=0}, \text{ enz.}$$

heb ik verschillende in Tabel XXV medegedeelde grootheden voorgesteld als functies van x. Men zou waarnemingen voor meerdere waarden van x moeten hebben om met eenige zekerheid te kunnen beslissen hoe bv. v_{xk} van x afhangt. Daar het bleek dat de gegevens van tabel XXV met het oog op het kritisch volume van zuurstof niet voldoende door eene kwadratische functie konden worden voorgesteld, heb ik daaraan eene term met x^3 toegevoegd en de coëfficiënten berekend uit de gegevens voor koolzuur en zuurstof (hiervoor C_4 gelijk stellend aan de waarde voor koolzuur) en de beide mengsels. Aldus werd gevonden:

$$\begin{aligned}
T_{xk} &= T_k\{1 - 0.6563\ x + 0.8350\ x^2 - 0.6715\ x^3\}.\\
p_{xk} &= p_k\{1 - 1.0871\ x + 4.1885\ x^2 - 3.4063\ x^3\}.\\
v_{xk} &= v_k\{1 + 0.5422^5\ x - 4.0310\ x^2 + 3.2183^5\ x^3\}.\\
T_{xpl} &= T_k\{1 - 0.25792\ x - 0.2349\ x^2\}.\\
p_{xpl} &= p_k\{1 + 1.6639\ x + 1.5775\ x^2 - 3.5462\ x^3\}.\\
T_{xr} &= T_k\{1 - 0.2474\ x + 0.0898\ x^2 - 0.3352\ x^3\}.\\
p_{xr} &= p_k\{1 + 1.4953\ x - 1.9113\ x^2 + 0.1112\ x^3\}.
\end{aligned}$$

De gegevens betreffende T_{xpl} konden zeer nauwkeurig door eene kwadratische functie worden voorgesteld.

Te verwachten is dat voor waarden van x buiten het gebied waarover de waarnemingen zich uitstrekten deze formules belangrijke afwijkingen van het experiment zullen kunnen vertoonen, omdat

[1]) Het blijkt hier dat in het diagram medegedeeld in § 4 (Zittingsversl. Oct.), om de beste overeenstemming te verkrijgen voor het gebied der grootere volumina, de isothermen van het mengsel 0.1 nog 5 mm. naar links, die van het tweede mengsel 6 mm. naar rechts moeten worden verschoven. De conclusies betreffende het niet overeenstemmen bij de kleinere volumina blijven evenwel gelden, de afwijkingen worden zelfs hier grooter.

fouten in de waarnemingen voor $x = 0.1$ en $x = 0.2$ vergroot overgaan in de waarden voor het andere gebied. Vooral zal men dit moeten bedenken voor T_{xk}, p_{xk} en v_{xk}, die aan zooveel meer foutenbronnen onderhevig zijn dan de andere grootheden.

§ 8. Men vindt uit de boven medegedeelde formules:

$$\alpha = -0.6563 \quad , \quad \beta = -1.0871,$$

$$\gamma = \frac{1}{v_k}\left(\frac{dv_{xk}}{dx}\right)_{x=0} {}^{1)} = 0.5422^5,$$

terwijl $\alpha - \beta = 0.4308$. Dat deze waarde niet beter met de direct gevonden waarde van γ overeenstemt, terwijl toch in § 2 gevonden werd dat voor de beide mengsels genoegzaam voldaan is aan de betrekking $\frac{p_{xk}\, v_{xk}}{T_{xk}} = \text{constant}$, is te wijten aan de voorstelling door bovengenoemde functies, van welke te verwachten is dat zij juist aan de randen wat betreft de differentiaalquotienten de grootste afwijkingen zullen kunnen vertoonen.

Met het oog hierop moet men ook de overeenstemming tusschen $\frac{1}{T_k}\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_{x=0}$ en $\frac{1}{T_k}\left(\frac{dT_{xr}}{dx}\right)_{x=0}$, alsmede tusschen $\frac{1}{p_k}\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_{x=0}$ en $\frac{1}{p_k}\left(\frac{dp_{xr}}{dx}\right)_{x=0}$ als voldoende beschouwen.

De uit de waarden van $\frac{1}{T_k}\left(\frac{dT_{xpl}}{dx}\right)_{x=0}$ en $\frac{1}{p_k}\left(\frac{dp_{xpl}}{dx}\right)_{x=0}$ met behulp van de formules $2a$ en $2b$ van Meded. N°. 75 en de in deze Meded. IV, (Zittingsversl. Oct. p. 556) gevonden waarden voor de daarin voorkomende coëfficienten C_4, $\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)$ en $C_4\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega \partial \tau}\right)$ berekende waarden van α en β, en dezelfde berekend uit $\frac{1}{T_k}\left(\frac{dT_{xr}}{dx}\right)_{x=0}$ en $\frac{1}{T_k}\left(\frac{dp_{xr}}{dx}\right)_{x=0}$ (daar volgens Meded. N°. 81, Zittingsversl. Sept. 1902, p. 341 dezelfde formules gelden voor deze grootheden), zijn met de uit de kritische punten K gevonden waarden vereenigd in Tabel XXVI, in welke de eerste kolom aangeeft aan welk punt de gegevens ontleend zijn.

Bij deze toepassing van de formules van Meded. N°. 75 moet men bedenken, dat bij de afleiding daarvan gebruik is gemaakt van de wet der overeenstemmende toestanden, terwijl in § 4[2]) bleek dat bij de kritische volumina reeds afwijkingen merkbaar werden. Zoolang x evenwel nog zeer klein is, zullen de punten P voor de verschil-

[1]) Zie VERSCHAFFELT, Meded. N°. 81, Zittingsversl. Juni 1902, p. 259.

[2]) Zittingsversl. Oct. p. 566.

TABEL XXVI.

	α	β
K	-0.6563	-1.0871
P	-0.6864	-1.2120
R	-0.6174	-0.9892

lende mengsels nog liggen in een gebied over hetwelk volgens KAMERLINGH ONNES (zie § 4) ten minste bij eerste benadering de wet der overeenstemmende toestanden nog kan geacht worden geldig te zijn, zoodat we dan vinden eene α en β voor de kritische punten voor dat gebied. Hetzelfde geldt voor de punten R. Uit de medegedeelde getallen blijkt dat de waarden van α en β met betrekking tot die punten ten minste in eerste benadering overeenstemmen met die welke betrekking hebben op het door ons aangenomen kritisch punt der ongesplitste mengsels voor het gebied der grootere volumina.

Voor de hellingen in het pT-diagram van de plooipunts- en de raakpuntslijn bij kleine x vindt men:

$$\frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = -6.451 \quad , \quad \frac{T_k}{p_k}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{r} = -6.044,$$

waarden die genoegzaam overeenstemmen.

Voor de helling van de lijnen die in hetzelfde diagram de punten K en P verbinden vindt men:

Voor het mengsel 0.1: $\dfrac{p_{xpl}-p_{xk}}{T_{xpl}-T_{xk}} = 2.021$

Voor het mengsel 0.2: 2.561.

Voor de lijnen die K met R verbinden:

Voor het mengsel 0.1: $\dfrac{p_{xr}-p_{xk}}{T_{xr}-T_{xk}} = 1.421$

Voor het mengsel 0.2: 1.336.

Van beide zijden heeft dus een naderen plaats tot de waarde 1.610, die beide quotienten moeten verkrijgen voor zeer kleine x.

§ 9. Uit de formules gegeven in § 7 zou volgen, dat de grootste te verwachten plooipuntsdruk bij mengsels van koolzuur en zuurstof zou bedragen 132 atmosferen (bij $x = 0.57$), terwijl de grootste te verwachten waarde voor $T_{xr} - T_{xpl}$ zou bedragen 15.7° (bij $x = 0.63$). Deze laatste waarde zal waarschijnlijk te groot zijn, daar de lijnen, die volgens de genoemde formules T_{xr} en T_{xpl} voorstellen als functie van x, en die elkaar voor $x = 0$ nagenoeg raken, dat niet doen

voor $x = 1$ en derhalve voor grootere x te groote waarden voor $T_{xr} - T_{xpl}$ opleveren.

§ 10. *Zuiverheid van het koolzuur.* De gevonden waarden van α en β en de bij 25.55° gevonden dampdrukstijging bij de condensatie: 0.07 atm. (zie deze Meded. IV, Zittingsverslag Oct. p. 546) laten toe te oordeelen over de zuiverheid van het gebruikte koolzuur. Met behulp van de formule (9) van Meded. N°. 79, Zittingsversl. Maart 1902, welke voor de in deze Meded. gebruikte eenheden kan geschreven worden:

$$(v_2 - v_1)(p_1 - p_2) = A_t \, x \, (e^k + e^{-k} - 2)$$

als

$$A_t = 1 + 0.0036625 \, t$$

en

$$k = \left\{ \alpha \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - \beta \right\} \frac{p(v_2 - v_1)}{A_t},$$

vinden we, in de onderstelling dat het bijmengsel eens zuurstof was, en voor α en β gebruikende de waarden ontleend aan het punt K:

$$x = 0.00027 .$$

§ 11. *Retrograde condensatie.* In de bijgevoegde plaat worden medegedeeld voor de beide onderzochte mengsels lijnen die v_{liq} voorstellen als functie van v volgens de tabellen gegeven in §§ 2 en 3 (Zittingsversl. Oct. p. 557 en vlg.). De lijnen voor de verschillende temperaturen zijn gekenmerkt met de letters, onder welke de betreffende isothermen aldaar zijn medegedeeld. De cijfers op de plaat gelden voor de eenheid: 0.00001.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan: Mededeeling N°. 88 (6de vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: W. H. KEESOM: „*Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur.* VI. *Invloed van de zwaartekracht op de verschijnselen in de nabijheid van het plooipunt bij binaire mengsels.*"

§ 1. In deze Meded. V, § 1 (Zittingsversl. Oct. p. 556) werd opgemerkt dat de vloeistofmeniscus bij het eindcondensatiepunt over een zeker temperatuur-gebied in de buis verscheen of verdween. Door KUENEN (Meded. N°. 17, Zittingsversl. Mei 1895), zijn deze verschijnselen het eerst verklaard uit de theorie van VAN DER WAALS betreffende den invloed van de zwaartekracht op het thermodynamisch evenwicht bij mengsels (Contin. II p. 30). Het volgende kan dienen

om te doen zien dat er ook eene quantitatieve overeenstemming tusschen de verschijnselen en die theorie bestaat.

§ 2. Bij het mengsel met het moleculairgehalte 0.1047 aan zuurstof kwam bij vergrooting van volume de meniscus bij 21.86° van boven in de buis, bij 21.94^{50} ontstond hij bij deelstreep 44.99 (roerder onder, kwikmeniscus bij 41.66); bij 22.17° kwam de meniscus van onder in de buis, bij 22.09^{50} ontstond hij bij deelstreep 43.93 (roerder onder, kwikmeniscus bij 41.57). De top van de buis was bij deelstreep 47.40 (cm).

Bij het mengsel met het moleculairgehalte 0.1994 kwam de meniscus bij 13.12° van onder in de buis, bij 13.07° ontstond hij bij deelstreep 38.5 (roeder boven, kwikmeniscus bij 37.4); bij 11.89° kwam de meniscus van boven in de buis, bij 11.92° ontstond hij bij 42.3 (roerder onder, kwikmeniscus bij 37.7). De top van de buis was bij deelstreep 42.97. We kunnen stellen dat bij dit mengsel de grenzen waartusschen de meniscus in de buis verschijnt, zijn 13.10° en 11.90°.

Bij deze waarnemingen werd het volume van af den homogenen toestand, bij kleine veranderingen tegelijk, vergroot; in dit geval komt ook zonder roeren de meniscus snel op zijne definitieve plaats, welke dan door roeren niet meer verandert. Wanneer men omgekeerd van den toestand waarin splitsing in twee phasen was, uitgaat en het volume verkleint, dan verdwijnt de meniscus eerst na roeren, en dan wel plotseling; in het eerste geval schijnt dus het evenwicht veel sneller in te treden [1]).

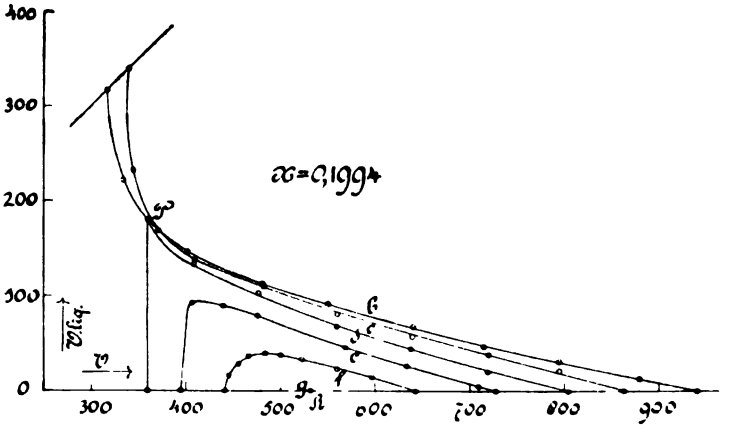
§ 3. Om bovengenoemde waarnemingen met de theorie te kunnen vergelijken, heb ik nagegaan wat men daarvoor kan afleiden als men x zeer klein onderstelt. Men leidt uit de beschouwingen van VAN DER WAALS (Contin. II, p. 30 en vgl.) gemakkelijk af dat de met elkander in evenwicht zijnde phasen worden bepaald door het volgende stel vergelijkingen:

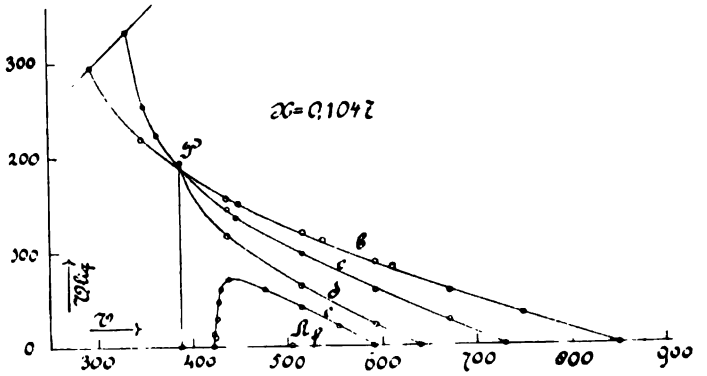
$$\left.\begin{aligned} F\,dv &= \left\{\frac{M_1(1-x)+M_2x}{v}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)+(M_2-M_1)\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}\right)\right\}gdh \\ F\,dx &= -\left\{\frac{M_1(1-x)+M_2x}{v}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}\right)+(M_2-M_1)\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)\right\}gdh \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; (1)$$

Hierin is ψ de vrije energie voor de moleculaire hoeveelheid van het mengsel, v het moleculairvolume in cm³., M_2 het moleculairgewicht

[1]) Men vergelijke hiermede wat in deze Meded. IV, Zittingsversl. Oct. p. 553 werd opgemerkt betreffende het niet dadelijk intreden van het evenwicht bij verwarming van koolzuur bij het kritisch punt. Men zie ook GOUY, C. R. t. 116, p. 1291 en MATHIAS, Le Point critique des corps purs, p. 89.

W. H. KEESOM: „Isothermen van mengsels van zuurstof en koolzuur. V. Isothermen van mengsels met de moleculairgehalten 0.1047 en 0.1994 aan zuurstof en het vergelijken van deze met die van zuiver koolzuur".





van de stof waarvan de hoeveelheid in het mengsel aangegeven wordt door x (bijmengsel), M_1 dat van de andere stof, terwijl

$$F = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v\, \partial x}\right)^2.$$

De vergelijkingen (1) bepalen op het ψ-oppervlak eene kromme, die ik volgens KUENEN (l. c. p. 6) de gravitatie-kromme noem [1]). Uit (1) leidt men af dat:

$$\frac{dv}{dx_{gr}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT} - \frac{F}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)} \cdot \frac{\frac{M_1(1-x)+M_2 x}{v}}{\frac{M_1(1-x)+M_2 x}{v}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right) + (M_2 - M_1)\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)}.$$

Uit deze verg. volgt dat in het plooipunt $\frac{dv}{dx_{gr}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$, dus de gravitatie-kromme raakt aan den isopiest, en derhalve ook aan de spinodale lijn, waarvoor $F = 0$. Dan zal ook in het volgende punt van de gravitatiekromme die door het plooipunt gaat, bij eerste benadering $\frac{dv}{dx_{gr}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$ zijn, of in het plooipunt

$$\frac{d^2 v}{dx^2_{gr}} = \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{pT}\ ^{2)}.$$

Met behulp hiervan wordt voor een punt van de gravitatie-kromme, die door het plooipunt gaat, dicht bij dit laatste:

$$F = \frac{1}{2}(x - x_{Tpl})^2 \left\{ \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_x \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{pT} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2_{pT} + 2\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial x}\right)\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right) \right\},$$

in welke vergelijking de differentiaalquotienten van F en v moeten genomen worden in het plooipunt. Stelt men nu hierin x_{Tpl} klein, dan kan deze vorm, gebruik makende van herleidingen als in Meded N°. 75, § 7 (Zittingsversl. Nov. 1901), bij eerste benadering worden teruggebracht tot:

$$F = -\frac{1}{2}(x - x_{Tpl})^2 \frac{(M_1 R T_k)^2}{x^3 T_{pl}} \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}},$$

in welke betrekking de differentiaalquotienten van p moeten genomen worden bij het kritisch punt van de enkelvoudige stof.

---

[1]) Men zie ook KUENEN, l. c. Fig. 2.

[2]) Dit is voor de gravitatie-kromme op het ψ-vlak voor constante massa op andere wijze aangetoond door KUENEN, l. c. p. 8.

Stelt men ook in het tweede lid van de vergelijkingen (1) x klein, dan kan men de laatste integreeren tot

$$\frac{1}{3}(x-x_{Tpl})^3 = -2\,\frac{x^3 T_{pl}}{(M_1 R T_k)^3}\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^3_{vT}}{\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T}\,\frac{M_1}{v_k}\,gh + \text{constante} \quad . \quad (2)$$

Uit deze vergelijking laat zich gemakkelijk afleiden de waarde van x_{Tpl} als gegeven is de gemiddelde samenstelling X, de hoogte van de buis H en de plaats waar de meniscus verschijnt, derhalve ook $x_{Tpl} - X$ als dit juist plaats heeft onder of boven in de buis, en dan ook de temperaturen waarbij dit plaats grijpt. Noemen we T_{Xpl} de plooipuntstemperatuur behoorende bij de samenstelling X, T_{bpl} de temperatuur, waarbij de meniscus juist boven in de buis verschijnt, $T_{o.pl}$ hetzelfde voor onder in de buis, dan verkrijgt men:

$$T_{bpl} - T_{Xpl} = -\frac{3}{4}\,\frac{X}{M_1 R T_k}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} \cdot \sqrt[3]{\frac{M_1 g H}{v_k\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T}} \cdot \frac{dT_{xpl}}{dx},$$

en voor $T_{o.pl}$ dezelfde formule met het andere teeken.

Voert men als in Meded. N°. 75, § 2, de wet van overeenstemmende toestanden in, dan wordt deze formule:

$$T_{bpl} - T_{Xpl} = -\frac{3}{4}\,X\left\{\beta - \alpha\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)\right\} \cdot \frac{dT_{xpl}}{dx}\sqrt[3]{\frac{M_1 g H}{p_k v_k \cdot C_4^3\left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}\right)}} \quad . \quad (3)$$

waarin $\frac{dT_{xpl}}{dx}$ nog door den vorm gegeven in Meded. N°. 75, verg. 2a zou kunnen worden vervangen.

§ 4. Bij de vergelijking van formule (3) met de waarnemingen vermeld in § 2 heb ik ondersteld dat voor het gebied der plooipunten bij eerste benadering de wet der overeenstemmende toestanden geldt en voor α en β genomen de waarden ontleend aan de waarnemingen betreffende de plooipunten (zie deze Meded. V, § 8).

Voor $\left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}\right)$ heb ik genomen de waarde —5.3, door VERSCHAFFELT (Meded. Suppl. N°. 6, Zittingsversl. Mei 1903, p. 76) berekend uit de reeks van KAMERLINGH ONNES, welke met $C_4 = 3.45$ [1]) geeft $C_4^3\left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}\right) = -218$ [2]). Met de waarde $H = 5.8$ cm., en de kritische

---

[1]) Zie deze Meded. IV, Zittingsversl. Oct. p. 556.

[2]) Vergelijk Meded. N°. 75, Zittingsversl. Nov. 1901, p. 345.

dichtheid voor koolzuur $\frac{M_1}{v_k} = 0.443$, berekend uit de gegevens van deze Meded. IV vindt men, onderstellende dat formule (3) eens zou gelden tot aan de waarde $x = 0.1047$:

$$T_{b.pl} - T_{o.pl} = 0.23^\circ.$$

De overeenkomst met de in § 2 gevonden waarde: 0.23° (tusschen 0.15° en 0.31°) is beter dan men bij de gemaakte onderstellingen met recht kon verwachten. Dat voor het tweede mengsel hiervoor gevonden werd 1.20° toont dan ook aan dat voor deze waarde van x termen met x^2 enz., reeds een overwegenden invloed hebben.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Med. N°. 89 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: H. KAMERLINGH ONNES en C. A. CROMMELIN: *„Over het meten van zeer lage temperaturen. V. Verbeteringen in de beschermde thermo-elementen; eene batterij van standaard-thermo-elementen en het gebruik daarvan bij thermo-electrische temperatuursbepalingen."*

§ 1. *Verbeteringen in de beschermde thermo-elementen.* In Meded. N°. 27 II (Juni '96) zijn de inrichtingen beschreven met welke toen de thermo-electrische temperatuursbepalingen verricht werden. De metingen, ten behoeve van welke deze temperatuursbepalingen dienden, zijn nog steeds niet afgesloten omdat zij met telkens verbeterde inrichtingen zijn herhaald. Intusschen werd ook de thermo-electrische temperatuursbepaling zelve verbeterd. Bij de proeven van den Heer HOLLMANN [1]) deed zich reeds de gelegenheid voor omtrent een enkele dier verbeteringen iets mede te deelen. Doch eene volledige beschrijving van de wijzigingen, welke, sedert Med. N°. 27 verscheen, zijn aangebracht, bleef tot nog toe achterwege. Zij wordt in het volgende gegeven.

Nog steeds wordt nevens de „beschermde" (zie Med. N°. 27) waarnemings-elementen gebruik gemaakt van beschermde contrôle- of standaard-elementen. Verder is er aan vastgehouden, dat zoowel de waarnemingselementen als de contrôle- of standaard-elementen zoo geconstrueerd zijn, dat beide „beenen" (de soldeerplaatsen met hun beschermingsbuizen), ter beproeving op stroomloosheid van het element bij gelijke temperatuur der soldeerplaatsen in stoom, ijs of willekeurige tot vloeistof verdichte gassen gedompeld kunnen worden.

---

[1]) BAKHUIS ROOZEBOOM. Zittingsverslag, 1902—1903, p. 280.
HOLLMANN. Zeitschr. f. Phys. Chem. Bd. 43. 2. p. 129. 1903.

Bij het waarnemingselement wordt, om een aanzienlijke electromotorische kracht te verkrijgen, gebruik gemaakt van de combinatie constantaan en staal. Wij vonden daarvoor met door HARTMANN en BRAUN geleverd constantaandraad 46 microvolt per graad (0° - +100° KLEMENČIČ en CZERMAK [1]) geven voor constantaan-ijzer 51, CROVA [2]) 63, VAN AUBEL en PAILLOT [3]) 47, H. RUBENS [4]) 53, HOLBORN en WIEN [5]) 56, KLEINER [6]) 58, FUCHS [7]) 54. Constantaan en staal bleken ook aan de in Med. N°. 27 opgestelde voorwaarden van bruikbaarheid voor thermoelementen te voldoen. Het gelukte draden te vinden, waarin, nadat zij als in Med. N°. 27 aangegeven, behandeld waren, bij een temperatuursverschil van 100° de potentiaal-verschillen langs den geheelen draad met meer dan 0,5 microvolt en aan de uiteinden over een lengte van 50 à 60 cM. niet meer dan 0,05 microvolt bedragen [8]).

Ten einde de boven besproken beproeving op stroomloosheid mogelijk te maken is aan elk der uiteinden van den constantaandraad een staaldraad gesoldeerd. De soldeerplaatsen van de twee staaldraden met de koperen toeleidingsdraden worden op gelijke standvastige temperatuur, nl. 0° gehouden. Elk dier laatste, steeds op 0° gehouden, beschermde soldeerplaatsen heeft zijn eigen ijspot, die geïsoleerd van de anderen opgesteld is. (Zie fig. 1, Pl. I en vergelijk daarbij fig. 1 en 2 van Pl. I Med. N°. 27).

De inrichting van de beenen is evenals die van het geheele element in beginsel de in Med. N°. 27 beschrevene gebleven. De constantaandraad, die evenals de nieuwzilverdraad van Med. N°. 27, zeer licht aan knikken bloot zou staan en dan storende electromotorische krachten zou kunnen vertoonen, wordt weder beschermd door een dikwandige caoutchouc-slang, welke met de glazen beschermingsbuizen der beenen luchtdicht verbonden is. Bij den staaldraad was wegens zijn veerkrachtigheid deze bescherming niet noodig, hij is

1) KLEMENČIČ en CZERMAK, Wied. Ann. Bd. 50, p. 174. 1893.

2) A. CROVA, C. R. 125, p. 804. 1897.

3) VAN AUBEL en PAILLOT, Arch. d. Sc. phys. et nat. Genève Per. 3 T. 33. p. 148. 1895.

4) H. RUBENS, Zeitschr. f. Instrk. Bd. 18 p. 65. 1898.

5) HOLBORN und WIEN, Wied. Ann. Bd. 59, p. 213.1896.

6) KLEINER, Arch. d. Sc. phys. et nat. Genève. Per. 3. T. 32. p. 280.

7) FUCHS, Ueber das thermo-electrische Verhalten einiger Nickel-Kupfer-Legierungen, Graz, 1893.

8) De gebreken, die bij de in Med. N°. 27 aangegeven behandeling vermeden worden, zijn later ook opgemerkt bij thermoelementen der Phys. Techn. Reichsanstalt. Men heeft daar verder dan ook de bedoelde behandeling toegepast. (Vergl. Zeitschr. f. Instrk. Bd. 19. p. 249, 1899).

door een laag schellakvernis tegen roesten beveiligd (ter meerdere beveiliging van deze laag kan hij nog met een dunwandig caoutchoucbuisje bekleed worden). Bij het been constantaan-staal bevindt de constantaandraad (1 mM. dik, 0,52 Ω weerstand per M.) zich in de binnenste glazen buis (zie fig. 2, Pl. I en verg. fig. 4, Pl. III Med. N°. 27), de staaldraad loopt rechtuit tusschen de binnenste en buitenste buis (zie fig. 2, Pl, 1 en verg. fig. 4, Pl. III van Med. N°. 27). Wegens het geringe geleidingsvermogen was het opwinden van den staaldraad om de binnenste buis (verg. fig. 4, Pl. III van Med. N°. 27) niet noodig. Voor de beenen, die altijd in ijs gedompeld worden, is een stevige buitenste beschermingsbuis zeer gewenscht, met het oog op het aanstampen van het ijs, dat herhaaldelijk moet geschieden. Wel wordt elke ijspot (zie fig. 1, Pl. I) nog omhuld met een beschermingskegel van geolied carton, die met den benedenrand in het water op den bijbehoorenden schotel staat en dus een beneden gesloten luchtmantel om den ijspot vormt. Doch bij warm weder blijft aanstampen van het ijs om de vijf minuten geraden.

Om de constructie der elementen te vereenvoudigen is wel gebruik gemaakt van buizen met twee openingen (zie fig. 6, Pl. I) door welke de beide draden van het element getrokken worden, doch vele dezer buizen vertoonden spanningen, waardoor zij niet te bewerken waren.

Een groote moeilijkheid was vroeger gelegen in het maken van de verbinding tusschen het eindblokje (verg. voor de beteekenis hiervan Med. N°. 27) en de beschermingsbuis, welke verbinding niet alleen luchtdicht moet zijn, doch ook in stoom en bij lage temperaturen in allerlei vloeistoffen gebracht moet kunnen worden. Deze moeilijkheid is sedert geheel overwonnen. In N°. 27 werd reeds aangegeven, dat beproefd zou worden het eindblokje volgens de methode van Cailletet te soldeeren aan het daartoe te voren geplatineerde glas. Dit is voortreffelijk geslaagd. De glazen buis wordt aan het uiteinde met platinachloruur in de blaasvlam geplatineerd, waarbij men er op letten moet, dat zij volkomen cylindrisch blijft, vervolgens wordt zij galvanisch verkoperd en boven een spiritusvlam vertind. Om het uiteinde wordt dan de dunne opstaande aan het blokje gedraaide rand, die eveneens vertind en zorgvuldig gereinigd is, geschoven, waarna beide met hars als vloeimiddel aan elkander worden gesoldeerd. Dopje, soldeernaad en vertind glas worden dan samen galvanisch geplatineerd en verguld. Op deze wijze is een belangrijke verbetering verkregen. De verdikking van het been door den caoutchoucbeschermingsring is vervallen, de sluiting is volmaakt en blijvend, het been kan in bijna elken toestel bevestigd en in bijna elke vloeistof

gedompeld worden zonder dat van aantasten der draden of van nevensluiting ergens tusschen de twee draden sprake kan zijn.

Niet altijd is platineeren en vergulden noodig. Het thermo-element bij de proeven van HOLLMANN l. c. gebruikt was alleen vertind (daar het acetaldehyd tin niet aantast). Wil men beschermde thermo-elementen, om een of andere reden niet in onmiddellijke aanraking brengen met een chemisch sterk werkende vloeistof waarin men ze dompelt, zoo worden zij omgeven door een afzonderlijke beschermingsbuis (zie fig. 3 en 4, Pl. I), eindigende in een daaraan, op dezelfde wijze als zoo even aangegeven, gesoldeerd dunwandig koperen dopje, waarin het blokje van het thermo-element juist past, en welk dopje galvanisch met een geschikt metaal bedekt wordt. Van dit hulpmiddel werd hier bv. gebruik gemaakt bij bepalingen van smeltpunten van mengsels van chloor en zwavel door den Heer ATEN. Tusschen het been van het thermo-element en de beschermingsbuis, die met een geplatineerd en verguld dopje voorzien was, werd toen nog voor opvulling een weinig pentaan gebracht.

Ter aanvulling van Med. N°. 27 zij ten slotte nog vermeld, dat de luchtdichte verbinding van de buitenste glazen beschermingsbuizen met de caoutchoucbeschermingsbuis op een der in fig. 2, 3 en 5, Pl. I afgebeelde wijzen met behulp van caoutchoucblad en opgeloste caoutchouc werd tot stand gebracht.

Wat de vulling van de buizen betreft, zoo is die met droge waterstof in 't algemeen het meest aan te bevelen.

§ 2. *Batterij van standaard-thermo-elementen.* Reeds in Med. N°. 27 werd aan het slot opgemerkt, dat het contrôle-thermo-element met in ijs en stoom gebrachte soldeerplaatsen, in welks electromotorische kracht, die van het waarnemingselement werd uitgedrukt, zelf als standaard zou kunnen worden gebruikt. De eene soldeerplaats wordt met de beschreven voorzorgen (Med. N°. 27 en deze Med. § 7) gemakkelijk juist op 0° gehouden en wat de andere, die zich in stoom bevindt, betreft, zoo heeft men bij den in Med. N°. 27 beschreven kooktoestel slechts voor een altijd even groote snelheid van uitstrooming van den waterdamp te zorgen en de kleine correctie voor de verandering van het kookpunt met den barometerstand aan te brengen om de electromotorische kracht gemakkelijk op die te reduceeren, welke bij het houden van deze soldeerplaats op juist 100° zou worden verkregen. Ondergaan de metalen geen seculaire verandering, zoo kan men dus steeds over eene standvastige (wel is waar niet onafhankelijk van den bepaalden toestel zeker te reproduceeren) electromotorische kracht beschikken, die voor het calibreeren van gevoelige galvanometers in 't algemeen bijzonder geschikt, bij thermo-electrische temperatuursbepalingen nog het voor-

deel heeft van dezelfde orde van grootte te zijn als de electromotorische kracht welke men wil meten.

Dit denkbeeld schijnt later ook door de Phys. Techn. Reichsanstalt te zijn ontwikkeld.[1])

Ten tijde van Meded. N°. 27 (Juni '96) werd het contrôle- of vergelijkingselement nog af en toe vergeleken met een standaard element (toen CLARK). Het voldeed in 't geheel beter dan de CLARK-cel die herhaaldelijk moest worden vervangen, terwijl door de in § 1 beschreven verbeteringen van de bescherming van thermo-elementen, vergelijkings-elementen waren verkregen, die onveranderd voor onbepaalden tijd dienst kunnen doen. De goede ervaring met het nieuwzilver-koperelement in Med. N°. 27 opgedaan gaf aanleiding om in plaats van een enkel vergelijkings- of standaard-element een batterij van 3 standaard-elementen te vervaardigen, ieder met een eigen kooktoestel en eigen ijspotten, die geisoleerd van elkaar zijn opgesteld. Twee dier elementen P_2 en P_3 zijn van constantaan-staal, het derde, Q_2 is het zooeven genoemde nieuwzilver-koper-element met een 3-maal kleinere electromotorische kracht dan die van P_2 of P_3. Met behulp van een elementen-schakelaar, waarvan de inrichting uit Pl. I fig. 7 en Pl. II zonder meer duidelijk is, kan men de enkele elementen of combinaties daarvan achter of tegen elkaar schakelen en electro-motorische krachten in de verhoudingen van 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 verkrijgen, die door den centralen commutator van den schakelaar in positieven of negatieven zin aan de galvanometer-draden G gelegd worden. De elementenschakelaar is van galvanoplastisch roodkoper (op eboniet gemonteerd) vervaardigd en in een doos met watten gepakt, zoodat thermo-krachten daarbij zijn uitgesloten.

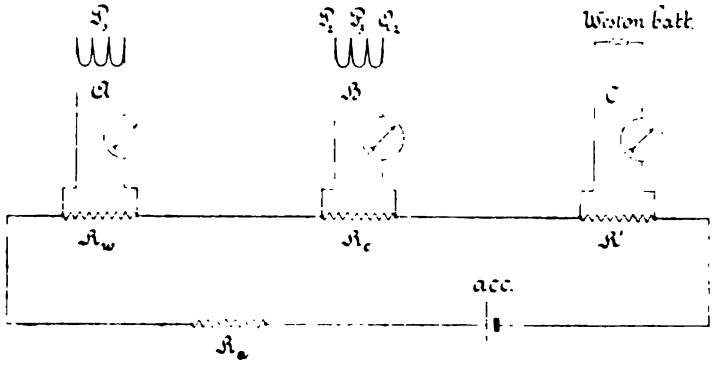
De opgegeven electro-motorische krachten dekken met sprongen van circa 30° meer dan het geheele gebied van temperaturen beneden 0°. Men kan dus bij de meting van eene temperatuur telkens een zeer nabijkomende combinatie van standaard-elementen ter vergelijking bezigen.

§ 3. *Bepalingen van de electromotorische krachten van het waarnemingselement.* In Med. no. 27 werden waarnemings- en contrôle-element vergeleken door de uitslagen welke zij achtereenvolgens aan denzelfden galvanometer gaven. Die uitslag-methode zal wel altijd toegepast moeten worden, wanneer de bepalingen snel moeten geschieden. Voor deze uitslagbepalingen zou de snaargalvanometer van

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Instrk. Bd. 17, p. 174, 1897.
Idem Bd. 18, p. 183, 1898.
Idem Bd. 23, p. 174, 1903.
Idem Bd. 22, p. 149, 1902.

EINTHOVEN [1]), wegens zijn gevoeligheid en onafhankelijkheid van magnetische storingen ook overigens voor thermo-electrische bepalingen waarschijnlijk zeer geschikt, boven andere galvanometers het voordeel hebben, dat de aanwijzingen instantaan zijn. De gelegenheid om dit werktuig te beproeven heeft zich nog niet voorgedaan.

Bij bepalingen waar het op schommelingen van de electromotorische kracht om een bijna standvastige waarde aankomt, biedt echter eene compensatiemethode groote voordeelen aan. Naar die voordeelen werd trouwens ook reeds gestreefd bij de in Med. N°. 27 mogelijk gemaakte schakeling van waarnemings- en contrôle-element tegen elkaar, waarbij de meest nabij komende electromotorische kracht van de batterij van standaard-elementen gebruikt werd. De schakeling van Med. N°. 27 ten behoeve van uitslagmetingen is echter later aangevuld met een schakeling, die toelaat, de electro-motorische kracht van het waarnemingselement bij volkomen compensatie door een nul-methode te bepalen. Daardoor verviel bij de schakeling van Med. N°. 27 de vergelijking van het standaard-element met het CLARK-element door de uitslag-methode, bij welke dit element een wel zeer kleine, maar toch merkbare stroom moet geven, terwijl de weerstand ervan wegens de veranderingen, welke hij ondergaat, telkens afzonderlijk moet worden bepaald. De schakeling, die nu in plaats van deze aan die van Med. N°. 27 is toegevoegd komt in beginsel neer op de potentiometerschakeling en is in bijgaande fig. schematisch afgebeeld [2]).



In de keten van een accumulator, (met te verwaarloozen weerstand) zijn drie weerstandsbanken R, R_w, R_c, en een vaste weerstand R' ingelascht, van welke de eerste tot regeling van den weerstand

[1]) Zittingsverslag 1903—1904 p. 122.

[2]) Verg. b. v. JAEGER, Die Normalelemente, p. 100.
DEWAR and FLEMING, Phil. Mag. (5), 40, 95. 1895.

in de geheele keten, de tweede en derde als shunt dienen voor twee ketens A en B waarin het waarnemings-element en de batterij van vergelijkingselementen, terwijl de derde, een door de Phys. Techn. Reichsanstalt gecontrôleerde weerstand van 8000 Ω, als shunt dient voor de keten C, waarin een batterij van WESTON-elementen. Deze zijketens kunnen ieder met behulp van een eigen commutator met contacten van samenvloeiend kwik (als beschreven in Med. n°. 27 zie Pl. V.) aan den galvanometer gelegd en gecommuteerd worden om af te lezen in hoeverre de gewenschte nulinstelling door afregeling der verschillende weerstanden bereikt is en voor den uitslag, die mocht zijn overgebleven, een correctie aan te brengen.

De hoofdweerstandsbanken worden even als de voor de fijnere instelling nevengeschakelde hulpbanken met stoppen afgeregeld. Dit is te verkiezen boven instelling met een sleepcontact, waarbij toch ook kleine verschillen overblijven [1]). Daar de R_a, R_r en R_c vooraf bij benadering bekend zijn, (bij een instelling op —116° resp. circa 7290 Ω, 40 Ω, en 40 Ω), zal de stroom door de WESTON-elementenketen gegeven altijd slechts zeer gering zijn.. Teneinde hem nog minder schadelijk te maken zijn vijf dier elementen, ieder ter verkrijging van een gelijke stroomverdeeling met een voorgeschakelden weerstand van 5000 Ω, in batterij naast elkaar geschakeld. Eindelijk wordt de batterij, die bij het regelen gediend heeft, als de afregeling verkregen is, door verplaatsing van een stopje in den ketenwisselaar vervangen door een op dezelfde wijze ingerichte batterij, welke voor de metingen dient.

Het eigenaardige der inrichting is, dat men onmiddellijk na elkaar door opvolgende aanraking der commutator-plankjes (verg Pl. V. Med. N°. 27) en zonder daarbij andere contacten dan van samenvloeiend kwik te maken al de voor de metingen noodige aflezingen kan verrichten; zoo iets zou zonder de commutatoren en ketenwisselaars met contacten van samenvloeiend kwik onmogelijk zijn. De groote voordeelen, welke deze toestellen voor dergelijke metingen opleveren, springen hierdoor weer in 't oog. Het schijnt echter, dat zij nog weinig de aandacht getrokken hebben.

De geheele schakeling met 6 ketenwisselaars 1, 2, 3, 4, 5, 6 en 4 commutatoren A, B, C, D, voor uitslag- en nul-methode beide, zooals zij thans is geworden, is gemakkelijk na te gaan op Pl. II. De ketenwisselaars en commutatoren met contacten van samenvloeiend kwik zijn de eerste door drie, de laatste door vier evenwijdige streepjes aangeduid.

[1]) Zie LEHFELDT. Phil. Mag. Ser. 6 Vol. 5 p. 668. 1903.

1. dient om een van de beide galvanometers, die van HARTMANN en BRAUN, beschreven in Med. N°. 27, of een kogelpantsergalvanometer van DUBOIS en RUBENS aan te sluiten,

2. en 4. om den galvanometer op een der drie aftakkingen *A*, *B*, *C* te schakelen,

3. om de batterij van vergelijkingselementen op de aftakking *A* of op *B* te schakelen,

5. om waarnemings-element en vergelijkings-batterij afzonderlijk of wel achter of tegen elkaar geschakeld (zie 3) in te voegen,

6. om het waarnemings-element dan wel de vergelijkings-elementen in te lasschen;

A, *B*, *C*, maken en commuteeren de verbinding van de drie ketens met den galvanometer, *D* commuteert den accumulator.

De commutatoren en ketenwisselaars zijn evenals de WESTON-batterij, in watten gepakt, vereenigd in groote doozen. Slechts de buisjes, waarin het kwik door een lichte aanraking van het commutatorplankje (zie Pl. V. Med. N°. 27) tot samenvloeiing wordt gebracht, steken er buiten uit.

De Heer P. H. EYKMAN biedt eene verhandeling aan over: „*De beweging der halsorganen.*"

Voor de Boekerij wordt aangeboden door den Heer HOLLEMAN de dissertatie van den Heer J. W. BEEKMAN: „Over aromatische fluoorverbindingen."

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten de Decembervergadering te houden op Zaterdag 19 December a.s.

ERRATA.

Bladz. 511.

regel 1. voor: parallel-kromming
lees: kromming van den horizontaalcirkel

„ 5. voor: bedraagt de azimutverandering
lees: is de verhouding der horizontale tot de vertikale verplaatsing

„ 6. na noemen, toe te voegen: *cotg. p*,

„ 7. $\frac{1}{\cos \delta} \frac{dA}{dt} = \frac{\cos p}{\sin z}$ vervalt

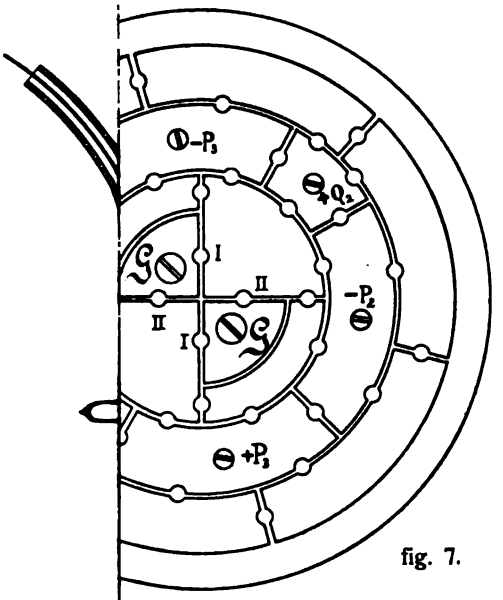
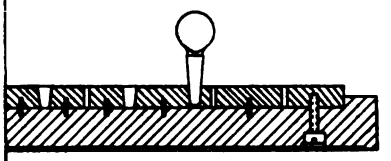
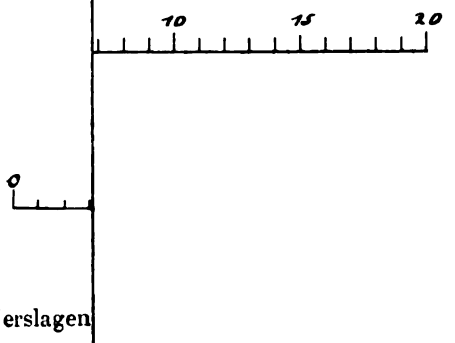


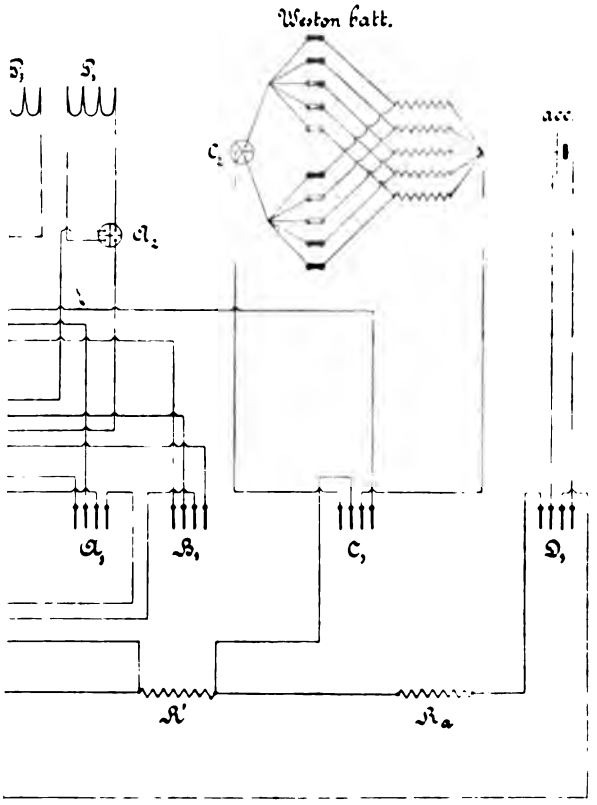
fig. 7.





IN: „Over het meten van zeer lage temperaturen. o-elementen, eene batterij van standaardthermo-ele- mo-electrische temperatuursbepalingen".

Pl. II.



903/4.

regel	11.	voor:	$\cos p : \sin z$ 0.82	lees:	$\cot g. p$ 0.68
,,	12.	,,	de grootste	,,	zijne grootste
		,,	dier breuk 0.43	,,	0.34
,,	14.	,,	200″	,,	170″
		,,	0″.11	,,	0″.08
,,	15.	,,	0″.03	,,	0″.02
,,	16.	,,	parallelkromming	,,	cirkelkromming

Bij de Mededeelingen van den Heer KEESOM in het vorige Zittingsverslag:

Op bladz. 538 r. 14. v. b. leze men: 0,0007194
,, ,, 556 r. 15. v. b. ,, ,, 0,1994 in plaats van 0,1996
,, ,, 559 isotherm *c* N°. 1 ,, ,, $p = 58,86$
$pv = 0,6886$
,, *d* N°. 3 ,, ,, $p = 65,32$
$pv = 0,6419$
,, ,, 562 ,, *d* N°. 3 ,, ,, $v = 0,008741$
$pv = 0,6096$
,, ,, 565 ,, *g* N°. 4 ,, ,, $v = 0,007955$

Op de plaat behoorende bij de Mededeelingen van den Heer KEESOM in het vorige Zittingsverslag leze men in den titel 0,1994 in plaats van 0,1996.

Bladz. 446 5e en 6e regel
voor: negatief binnen de spinodale lijn en positief daar buiten
lees: ,, buiten ,, ,, ,, ,, ,, ,, binnen

Bladz. 451 laatste formule, laatste lid voor: $x_s - x_2$ lees: $x_s - x_1$

De vergadering wordt gesloten.

(9 December 1903).

BOEKDRUKKERIJ
DE ROEVER KRÖBER & BAKELS
AMSTERDAM.

3 2044 092 714 997